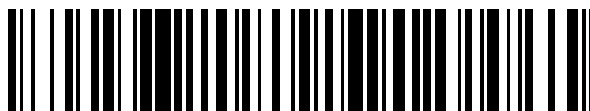


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 241**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012** **E 12786988 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2780388**

54 Título: **Uso de N,N'-(dimetil)-uronas así como procedimiento para el curado de composiciones de resina epoxídica**

30 Prioridad:

15.11.2011 DE 102011118760

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

18.06.2015

73 Titular/es:

**ALZCHEM AG (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**EICHHORN, TORSTEN;
WINKLER, CLAUDIA;
EBNER, MARTIN y
KRIMMER, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 538 241 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

Uso de N,N'-(dimetil)-uronas así como procedimiento para el curado de composiciones de resina epoxídica

5 La presente invención se refiere al uso de N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales, como agentes de curado para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, a un procedimiento para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, así como a composiciones de resina epoxídica que comprenden N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales para la producción de piezas moldeadas.

10 El uso de resinas epoxídicas termoendurecibles está extendido debido a su buena resistencia a productos químicos, sus muy buenas propiedades térmicas y mecánicas dinámicas y su alta capacidad de aislamiento eléctrico. Además, las resinas epoxídicas exhiben una buena adhesión a muchos sustratos y son por consiguiente altamente adecuadas para el uso en materiales compuestos de fibra (*composites*). Para el uso en materiales compuestos de fibra, son deseables tanto una buena humectación de las fibras, es decir una baja viscosidad de la formulación de resina seleccionada para producir el material compuesto, como altas propiedades mecánicas.

15 Se usan distintos procedimientos para producir piezas moldeadas a partir de los materiales compuestos de fibras, tal como, por ejemplo, el procedimiento de preimpregnado, distintos procedimientos de infusión o inyección, en particular, los procedimientos de RTM (*Resin Transfer Molding*, moldeo por transferencia de resina). De estos procedimientos, los procedimientos de infusión o inyección, en particular, han ganado importancia en los últimos años. Por ejemplo, en los procedimientos de infusión, en los cuales los materiales secos de refuerzo, tal como, por ejemplo, esteras de fibras, productos no tejidos, productos tejidos o productos tejidos de punto, colocados en un molde abierto se cubren con una película impermeable al vacío, y después de la aplicación del vacío, estos se impregnan con formulaciones de resina a través de canales distribuidores. Estos procedimientos tienen la ventaja que se pueden moldear grandes elementos con geometrías complejas en un corto tiempo.

20 El curado de resinas epoxídicas transcurre de acuerdo con diferentes mecanismos. Además del curado con fenoles o anhídridos, frecuentemente el curado se lleva a cabo con aminas. Estas sustancias son principalmente líquidas y se pueden mezclar muy bien con resinas epoxídicas. Debido a su alta reactividad y por consiguiente su muy baja latencia, las composiciones de resina epoxídica de este tipo se producen en forma de dos componentes. Esto significa que la resina (componente A) y el agente de curado (componente B) se almacenan por separado y no se mezclan en la relación correcta hasta poco antes del uso. "Latente" significa en este sentido que una mezcla de los componentes individuales es estable en condiciones de almacenamiento definidas. Estas formulaciones de resina de dos componentes también se denominan formulaciones de resina de curado en frío, los agentes de curado usados para esto se seleccionan principalmente del grupo de las aminas o amidoaminas.

30 Las formulaciones de resina epoxídica de curado en caliente, de solo un componente, por el contrario, se prefabrican en forma lista para el uso, es decir, la resina epoxídica y el agente de curado se mezclan por el fabricante. Por lo tanto, se excluyen los errores de mezclado de los componentes individuales durante el uso *in situ*. Una condición previa de estos son los sistemas de agentes latentes de curado, que no reaccionan (son almacenables) con la resina epoxídica a temperatura ambiente, pero reaccionan fácilmente cuando se calientan, en función del aporte de energía. Un agente de curado particularmente adecuado y también barato para estas formulaciones de resina epoxídica de un solo componente es, por ejemplo, diciandiamida. En condiciones ambientales, las correspondientes mezclas de resina/agente de curado se pueden almacenar listas para el uso hasta 12 meses.

40 Las uronas se han conocido desde hace mucho tiempo como aceleradores de curado para el curado acelerado de resinas epoxídicas. De esta manera, estas uronas se usan en un gran número de aplicaciones en combinación con agentes de curado latentes, tal como, por ejemplo, diciandiamida. El uso de diciandiamida como un agente de curado latente en combinación con una amplia variedad de uronas como aceleradores de curado de esta manera también se describe en un gran número de solicitudes de patente. Se puede hacer referencia en este contexto, por ejemplo, a los siguientes documentos EP 603131 A1, EP 429395 A2, US 2.993.044 A, US 3.386.956 A, US 3.789.071, EP 2295483 A1, WO 2004/106402 A1, WO 2007/062853 A1.

50 Por desgracia, las mezclas de resina epoxídica con diciandiamida altamente latente u otros agentes de curado altamente latentes tienen la desventaja que estas mezclas de resina epoxídica curan muy rápidamente y con una muy alta producción térmica, es decir con la liberación de grandes cantidades de energía. Este efecto es tanto más claro cuando se usan diciandiamida y un acelerador de curado, tal como, por ejemplo, una urona, para el curado de mezclas de resinas epoxídicas. Este hecho representa un problema considerable para los expertos relacionados con la construcción y producción de piezas moldeadas, debido a que las piezas moldeadas, de acuerdo al grosor de capa, adquieren fatigas o tensiones internas con la energía que se libera. Estas fatigas o tensiones internas conducen a grietas en las piezas moldeadas, como resultado de lo cual las piezas moldeadas no logran la estabilidad mecánica requerida. Si es demasiado alta la producción térmica o producción de calor con dependencia al grosor de capa, se puede observar aun carbonización en casos aislados, como resultado de que cual llegan a ser completamente inutilizables los cuerpos moldeados.

Cada vez más se hace más relevante el uso de elementos constructivos de materiales compuestos como un sustituto para elementos constructivos de metal o de madera, tal como, por ejemplo, en plantas de energía eólica. Por ejemplo, los fabricantes de plantas de energía eólica están planeando unidades cada vez más grandes, que se impulsan por palas de rotor más grandes. En la producción de estas palas de rotor, se debe disipar el calor formado en el proceso de producción tan efectivamente y tan uniformemente como sea posible de modo que el elemento constructivo no se dañe térmicamente durante el proceso de producción. Esto se puede asegurar sólo de forma poco insatisfactoria cuando se usan composiciones de resina epoxídica que comprenden como sistema de curado diciandiamida como agente de curado y uronas como acelerador de curado, debido a que estos sistemas reaccionan muy rápidamente y emiten grandes cantidades de calor en un periodo muy corto de tiempo. Aunque se puede controlar la velocidad de reacción a un cierto grado al curar a temperaturas más bajas, una acumulación de calor como resultado de la disipación térmica inadecuada se observa muy rápidamente en elementos constructivos grandes y macizos con grandes grosores de capa de resinas epoxídicas, tal como, por ejemplo, palas de rotor rotoras. Esto da como resultado que la reacción de curado se acelere de una manera descontrolada. Finalmente, esto conduce a daño térmico en el elemento constructivo.

Para la producción libre de fatiga de componentes estructurales grandes y macizos, se deben curar tan uniformemente como sea posible y de esta manera también más lentamente. Esto se puede lograr sólo a un grado limitado con los sistemas convencionales de curado de uronas como acelerador y diciandiamida como agente de curado, debido a que puede presentarse una acumulación local de calor y por consiguiente un curado desigual como resultado de la disipación térmica desigual. Este riesgo está presente en particular en el caso de elementos constructivos irregulares.

Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, en particular, para elementos constructivos macizos con grandes grosores de capa de resina epoxídica, así como las composiciones de resina epoxídica requeridas para esto. Mediante este procedimiento, se hará posible un curado uniforme durante un periodo de tiempo determinado sin que se produzcan fatigas internas u otros daños térmicos en las piezas moldeadas o elementos constructivos que van a producirse.

Estos objetivos se resuelven mediante un procedimiento y uso de acuerdo con la reivindicación 1 y 2 de la presente invención.

Por lo tanto, de acuerdo con una primera realización, es objeto de la presente invención el uso de N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales de fórmula general (I) o mezclas de las mismas, como agentes de curado para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, con



en la que

R = un resto alifático lineal o ramificado, o resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20,

comprendiendo la composición de resina epoxídica al menos una resina epoxídica curable, y comprendiendo la composición de resina epoxídica la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que la composición de resina epoxídica cura totalmente. Preferentemente, la composición de resina epoxídica, aparte de la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezcla de la misma, no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado u otros catalizadores adicionales para el curado de resinas epoxídicas.

De acuerdo con una segunda realización, es por lo tanto objeto de la presente invención también un procedimiento para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, así como un procedimiento para la producción de materiales compuestos, por medio de al menos una N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional de fórmula general (I) o mezclas de la misma como agente de curado, con



en la que

R = un resto alifático lineal o ramificado, o
un resto cicloalifático, o
un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20,

comprendiendo la composición de resina epoxídica al menos una resina epoxídica curable, y comprendiendo la composición de resina epoxídica la N, N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que la composición de resina epoxídica cura totalmente. Preferentemente, la composición de resina epoxídica, aparte de la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma, no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado u otro catalizador adicional para el curado de resinas epoxídicas.

De acuerdo con una realización alternativa, es también objeto de la presente invención el uso de N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional de fórmula general (I) o mezclas de la misma como agente de curado para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, así como un procedimiento para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica por medio de al menos una N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional de fórmula general (I) o mezclas de la misma como agente de curado, así como un procedimiento para la producción de materiales compuestos por medio de al menos una N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional de fórmula general (I) o mezclas de la misma como agente de curado, con



en la que

R = un resto alifático lineal o ramificado, o
un resto cicloalifático, o
un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20,

comprendiendo la composición de resina epoxídica al menos una resina epoxídica curable y, aparte de la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma, no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado u otro catalizador adicionales para el curado de resinas epoxídicas. Preferentemente, la composición de resina epoxídica comprende la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad tal que la composición de resina epoxídica cura completamente, y de manera particularmente preferente en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

De manera sorprendente, se ha comprobado que, al usar N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma, en particular, como el único agente de curado, y al establecer a propósito un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g, es posible por primera vez proporcionar un procedimiento que permite un curado particularmente con baja fatiga de composiciones de resina epoxídica. No se van a encontrar grietas u otros daños térmicos en las piezas moldeadas producidas de esta manera usando estas uronas. El curado tiene lugar de manera particularmente uniforme durante un periodo determinado de tiempo, como resultado de lo cual no se observa sobrecalentamiento local ni acumulación térmica. Además, no se había contemplado que el curado tendrá lugar completamente, es decir que tendrá lugar la polimerización completa de las resinas epoxídicas de modo que cure completamente las resinas epoxídicas. Por consiguiente, también es posible proporcionar un procedimiento para la producción de piezas moldeadas que asegure un alto estándar de calidad con respecto a las piezas moldeadas que se van a producir.

El flujo térmico máximo se mide de acuerdo con la invención, en particular, de manera isotérmica usando un calorímetro diferencial de flujo térmico (DSC822e, Mettler Toledo) y el pico máximo se determina como el flujo térmico máximo. Las condiciones de ensayo que se van mantener se exponen en los ejemplos.

Por consiguiente, también es posible proporcionar un procedimiento para el curado rápido pero suave de componentes macizos, en donde el flujo térmico se adapta al elemento constructivo que se va a curar por la elección de uronas específicas usadas como los únicos agentes de curado. De esta manera, es posible, por una parte, que los elementos constructivos irregulares se curen de la manera más uniforme y de esta manera tan libre de fatiga como sea posible. Por otra parte, la velocidad de curado se puede optimizar de modo que el proceso de curado tenga lugar tan rápidamente como sea posible, pero sin daño térmico del elemento constructivo.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular, es también objeto de la presente invención el uso de N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) como agente de curado para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, o un procedimiento para el curado de composiciones de resina epoxídica usando N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) como agente de curado, en donde la composición de resina epoxídica presenta un grosor de capa de al menos 0,5 mm, en particular al menos 2 mm, en particular al menos 4 mm, en particular al menos 10 mm, en particular al menos 20 mm, de manera particularmente preferente al menos 50 mm y de manera muy particularmente preferente de al menos 100 mm. Al mismo tiempo o de manera independiente de esto, el espesor de la capa puede ascender como máximo a 1000 mm, en particular como máximo a 500 mm.

La elección de la urona adecuada para una formulación tiene lugar de acuerdo con la velocidad deseada de curado, la temperatura deseada de curado y/o la posibilidad de disipar el calor de reacción que se forma tan uniformemente como sea posible. Las uronas aromáticas tienen alta reactividad, en la cual la cantidad de calor que se forma en la reacción exotérmica se emite en una unidad corta de tiempo (flujo térmico máximo alto). Por otra parte las uronas alifáticas tienen una reactividad significativamente menor, en las cuales la cantidad de calor que se forma se emite durante un periodo prolongado de tiempo (flujo térmico máximo bajo).

En relación con la presente invención, por una N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional se entiende una sustancia que presenta la estructura representada por la fórmula (I). En este sentido, la funcionalidad se determina sólo por el número de sustituyentes o restos de dimetilurea. Adicionalmente, por un sustituyente o resto de dimetilurea se entenderá un resto o sustituyente de acuerdo con la fórmula $-(NH-CO-N(CH_3)_2)$.

En una primera forma de realización preferida se utilizan de acuerdo con la invención N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula (I), en la que R es un resto alifático lineal o ramificado. Estos compuestos presentan una baja reactividad, de modo que la cantidad de calor que se forma se emite durante un periodo prolongado de tiempo (flujo térmico máximo bajo).

El resto R en los compuestos de fórmula (I) puede ser un resto alifático lineal o ramificado. De acuerdo con la presente invención, un resto alifático lineal o ramificado puede ser un resto alquilo lineal o ramificado que presenta una longitud de cadena de hasta 20 átomos de carbono, en particular un resto alquilo que presenta la fórmula general $C_xH_{2x+2-n}/$ en la que $x =$ de 1 a 20, preferentemente $x =$ de 1 a 10, y n significa el número de sustituyentes de dimetilurea con $n =$ un número entero de 2 a 20. A este respecto, se prevé además que el alquilo o este resto alifático signifique metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, en donde estos restos alquilo pueden estar además preferentemente también no ramificados, ramificados una vez, ramificados varias veces o sustituidos con alquilo.

Se prefieren aquellos alquilo tal que por su parte están mono- o poli-sustituidos con alquilo C1 a C5. Alquilo C1 a C5 de acuerdo con la presente invención puede significar metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo o 1-etilpropilo.

Además preferentemente, un resto alquilo, en particular metilo, etilo, propilo, butilo, también puede estar por su parte sustituido, en particular polisustituido, con un resto cicloalquilo C3-C15, en donde cicloalquilo C3-C15 presenta el significado expuesto.

Ha de destacarse en este sentido que los sustituyentes de dimetilurea (número de sustituyentes de dimetilurea $n =$ de 2 a 20) pueden ser sustituyentes de la estructura de alquilo o estructura básica, así como sustituyente de un sustituyente de alquilo C1-C5 o de un sustituyente cicloalquilo C1-C15.

En una forma de realización adicional, se usan preferentemente N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) en la que R comprende un resto cicloalifático.

El resto R en los compuestos de fórmula (I) también puede ser un resto cicloalifático. El resto cicloalifático presenta preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono. De acuerdo con la presente invención, un resto cicloalifático puede significar, en particular cicloalquilo C3-C20, preferentemente cicloalquilo C3-C15. R puede significar además preferentemente un resto cicloalquilo monocíclico o bicíclico con 3 a 15 átomos de carbono. En particular cicloalquilo C3-C20, preferentemente cicloalquilo C3-C15, significa un resto cicloalquilo que presenta la fórmula general $C_xH_{2x-n}/$ en la que $x =$ de 1 a 20 y n significa el número de sustituyentes de dimetilurea con $n =$ un número entero de 2 a 20. Además, preferentemente, cicloalquilo C3-C15 puede significar ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, en donde estos restos cicloalquilo pueden estar por su parte mono o poli-sustituidos con restos alquilo C1-C5 que tienen el significado dado anteriormente. Ha de destacarse en este sentido que los sustituyentes de dimetilurea (el número de sustituyentes de dimetilurea $n =$ de 2 a 20) pueden ser sustituyentes de la estructura fundamental de cicloalquilo, así como sustituyentes de un resto alquilo C1-C5.

En una forma de realización adicional de la invención, se usan preferentemente N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) en la que R es un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo. Estas uronas aromáticas tienen alta reactividad, de modo que se emite la cantidad de calor que se forma durante un corto periodo de tiempo (flujo térmico máximo alto).

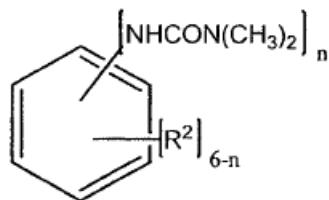
El resto R en los compuestos de fórmula (I) también puede ser un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo.

Halógeno puede significar en particular flúor, cloro o bromo.

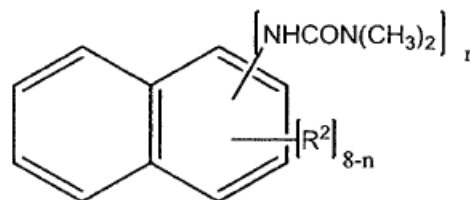
De acuerdo con la presente invención, se puede usar un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, que presenta en particular de 1 a 4 núcleos. Se da preferencia particular a restos fenilo y

naftilo con $n =$ de 2 a 4 restos dimetilurea de acuerdo con la fórmula general (II) o fórmula (III).

Un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo puede ser en particular un resto de fórmula general (II) o fórmula (III), con



Fórmula (II)



Fórmula (III)

en donde, al mismo tiempo o independientemente,

$R^2 =$ en cada aparición, independientemente entre sí, se selecciona de H, halógeno y alquilo,

$n = 2, 3$ o 4 .

Halógeno es preferentemente flúor, cloro o bromo.

Alquilo es preferentemente alquilo C1-C5.

De acuerdo con la presente invención, n puede ser = un número de 2 a 20, es decir, compuestos que tienen de 2 a 20 restos de dimetilurea se pueden usar de acuerdo con la invención. Preferentemente, $n =$ un número entero de 2 a 10 y de manera más preferente $n =$ un número entero de 2 a 8, y de manera aun más preferente $n = 2$ o 3 . Por consiguiente, se pueden usar de acuerdo con la presente invención, en particular, N,N'-(dimetil)-diuronas, N,N'-(dimetil)-triuronas o N,N'-(dimetil)-oligouronas de fórmula general (I), o mezclas de las mismas, que tienen dos, tres o hasta 20 restos dimetilurea. Se da preferencia particular en este sentido a N,N'-(dimetil)-diuronas con $n = 2$ y N,N'-(dimetil)-triuronas con $n = 3$. Además, también se da preferencia a oligouronas con $n =$ de 4 a 20, en donde n puede ser un número de 4 a 20. Ha de destacarse que la elección de la estructura fundamental es de menor importancia.

De manera muy especialmente preferente, se pueden usar de acuerdo con la presente invención N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) seleccionadas del grupo bis[4-(N,N)-dimetilurea]-ciclohexil]metano (H12MDI-urona), 1,1'-hexametenbis[3,3-dimetilurea] (HDI-urona), N,N"-1,5-naftalendiilbis [N',N'-dimetil-urea] (NDI-urona), 1,1'-m-xililen-bis(3,3-dimetilurea)(MXDI-urona), N,N"-1,4-fenilen-bis[N',N'-dimetil-urea] (PDI-urona), 4,4'-metilendifenil-bis(dimetilurea) (MDI-urona), 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI-urona) y/o mezclas de las mismas.

Además, se prefiere de acuerdo con la presente invención que se utilicen al menos dos N,N'-(dimetil)-uronas diferentes de fórmula general (I) como agente de curado.

Se ha encontrado de acuerdo con la invención, en particular, que se pueden usar N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) como los únicos agentes de curado en composiciones de resina epoxídica. Por consiguiente, estas composiciones de resina epoxídica pueden estar libres de agentes adicionales de curado, agentes de co-curado, aceleradores de curado y/o catalizadores para el curado de resinas epoxídicas.

De acuerdo con la invención, las composiciones de resina epoxídica pueden estar libres de estas sustancias, es decir, en particular, comprenden un contenido de ≤ 1 % en peso, de manera aun más preferente $\leq 0,1$ % en peso, de manera aun más preferente $\leq 0,001$ % en peso y de manera aun más preferente del 0 % en peso de estos compuestos, con respecto al peso total de la composición de resina epoxídica.

En una forma de realización preferida, la composición de resina epoxídica como una totalidad no comprende ningún agente de curado adicional y/o agente de co-curado adicional, aparte de las alquil o dialquil-semicarbazonas de fórmula general (I). En particular, la composición de resina epoxídica está libre de agentes de curado adicionales y/o de agentes de co-curado adicionales. Los agentes de curado y/o agentes de co-curado, convencionales, son por ejemplo, aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, poliaminas, amidoaminas, poliamidas, cetaminas, mercaptanos, isocianatos, anhídridos, ácidos carboxílicos, polifenoles, amino-resinas y resinas fenólicas, así como diciandiamida.

Libre de agentes de curado y/o agentes de co-curado adicionales significa en particular a este respecto que el sistema como una totalidad presenta un contenido en compuestos adicionales que se pueden considerar como agentes de curado y/o agentes de co-curado de menos del 1 % en peso, con respecto a la composición total de resina epoxídica, en particular de menos del 0,1 % en peso, de manera aun más preferente de menos del 0,01 % en peso y de manera particularmente preferente del 0 % en peso.

En una forma de realización adicional, la composición de resina epoxídica de acuerdo con la invención está libre de aceleradores de curado y/o catalizadores para el curado de resinas epoxídicas. Los catalizadores y/o aceleradores de curado convencionales para el curado de resinas epoxídicas son, por ejemplo, aminas terciarias, imidazoles, uronas, compuestos basados en trifluoruro de boro, compuestos de titanato.

Libre de aceleradores y/o catalizadores de curado adicionales para el curado de resinas epoxídicas, significa en particular que el sistema como una totalidad presenta un contenido en compuestos adicionales que se pueden considerar como catalizadores y/o aceleradores de curado para el curado de resinas epoxídicas de menos del 1 % en peso, con respecto a la composición total de resina epoxídica, en particular de menos del 0,1 % en peso, de manera aun más preferente de menos del 0,01 % en peso y de manera particularmente preferente del 0 % en peso.

En la forma de realización más preferida, la composición de resina epoxídica está libre de agentes de curado adicionales, agentes de co-curado adicionales, aceleradores de curado y catalizadores de curado adicionales para el curado de resinas epoxídicas aparte de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de fórmula general (I).

En un perfeccionamiento de la presente invención, la presente invención también proporciona composiciones de resina epoxídica para la producción de piezas moldeadas que comprenden a) al menos una resina epoxídica curable y b) al menos un agente de curado para resinas epoxídicas seleccionadas del grupo de las N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales de fórmula general (I) o mezclas de las mismas, con



en la que

R = un resto alifático lineal o ramificado, o
un resto cicloalifático lineal o ramificado, o
un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20,

Preferentemente, la composición de resina epoxídica, aparte del agente de curado del grupo de las N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) o mezclas de las mismas, no comprende ningún agente de curado adicional, agente de co-curado adicional, aceleradores de curado adicionales u otros catalizadores para el curado de resinas epoxídicas. También preferentemente, la composición de resina epoxídica comprende el agente de curado del grupo de las N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) o mezclas de las mismas en una cantidad que, durante el curado de la composición de resina epoxídica a una temperatura desde 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

La presente invención no se somete a ninguna limitación con respecto a las resinas epoxídicas curables. Son adecuados, en particular todos los productos comercialmente disponibles que comprenden de manera convencional más de un grupo 1,2-epóxido (oxirano) y pueden estar saturados o insaturados, ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Las resinas epoxídicas pueden contener además sustituyentes tal como halógenos, grupos fósforo y grupos hidroxilo. Las resinas epoxídicas a base de glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y derivado sustituido con bromo (tetrabromo-bisfenol A), glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F) y glicidil-poliéter de novolacas así como aquellos a base de anilina o anilinas sustituidas, tal como, por ejemplo, p-aminofenol o 4,4'-diaminodifenilmetanos se pueden curar de manera particularmente bien al usar los agentes de curado de acuerdo con la invención.

Una composición de resina epoxídica preferida comprende por consiguiente como resina epoxídica curable, en particular al menos una resina epoxídica del grupo de las resinas epoxídicas a base de glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F) y/o glicidil-poliéter de resinas novolacas.

La cantidad de uso de los agentes de curado de acuerdo con la invención, se puede ajustar además preferentemente de 0,01 a 15 partes de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de estos por 100 partes de la resina, preferentemente de 0,1 a 15 partes, preferentemente de 1 a 15 partes y de manera más particular preferentemente de 2 a 15 partes por 100 partes de la resina. También se prefieren cantidades en las cuales se usan, por 100 partes de resina, de 1 a 12 partes, en particular de 2 a 12 partes, de manera más preferente de 3 a 12 partes, de manera particularmente preferente de 4 a 12 partes y de manera más particular de forma preferente de 5 a 12 partes de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de la misma. Una combinación de una pluralidad de agentes de curado de acuerdo con la invención, en particular en la relación indicada en la presente, también se cubre por esta invención.

Con estas cantidades es posible de acuerdo con la invención generar, a una temperatura de 60 a 180°C, un flujo térmico máximo en la composición de resina epoxídica de 0,05 a 0,99 W/g (con respecto a la masa de la resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

De acuerdo con la presente invención, una composición de resina epoxídica puede comprender por consiguiente preferentemente del 0,01 al 10 % en peso (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica) de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de la misma. Se da preferencia particular a composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos el 0,01 % en peso, en particular al menos el 0,1 % en peso, de manera particularmente preferente al menos el 1,0 % en peso, y al mismo tiempo no más del 10 % en peso, en particular no más del 8 % en peso, y de manera más particular no más del 7 % en peso, de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de la misma.

De acuerdo con una composición de resina epoxídica preferida o el procedimiento o el uso descrito en el presente documento, en particular, también se prevé de acuerdo con la presente invención que la composición de resina epoxídica comprenda la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, en particular de 60 a 160°C y de manera más particular preferentemente de 60 a 150°C, genera un flujo térmico máximo en la composición de resina epoxídica de 0,05-0,99 W/g (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que la composición de resina epoxídica cura completamente. Sin embargo, también se puede prever que la composición de resina epoxídica comprenda la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 80 a 160°C, en particular de 90 a 160°C y de manera más particular preferentemente de 100 a 160°C, genera un flujo térmico máximo en la composición de resina epoxídica de 0,05 a 0,99 W/g (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

Al mismo tiempo o independientemente de esto, se puede prever que la cantidad de N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) o mezclas de las mismas genera un flujo térmico máximo en la composición de resina epoxídica de 0,05 a 0,99 W/g, en particular de 0,05 a 0,80 W/g, de manera particularmente preferente de 0,05 a 0,70 W/g, y de manera muy especialmente preferente de 0,05 a 0,60 W/g (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

De acuerdo con la invención, la composición de resina epoxídica cura completamente. Esto significa en particular que la composición de resina epoxídica cura hasta ≥ 80 %, preferentemente hasta ≥ 90 %, de manera más preferente hasta ≥ 95 %, de manera aun más preferente hasta ≥ 98 %, en particular hasta ≥ 99 % y de la manera más preferente hasta el 100 %. Por consiguiente, los grupos epoxi en la composición curada de resina epoxídica han reaccionado hasta, en particular, ≥ 80 %, preferentemente hasta ≥ 90 %, de manera más preferente hasta ≥ 95 %, de manera aun más preferente hasta ≥ 98 %, en particular hasta ≥ 99 % y de manera mucho más preferente hasta el 100 %.

El porcentaje de grupos epoxi sin reaccionar en la composición curada de resina epoxídica es en particular, < 20 %, preferentemente < 10 %, de manera más preferente < 5 %, de manera aun más preferente < 2 %, en particular < 1 % y de la manera más preferente el 0 %.

El perfil de curado de las formulaciones de acuerdo con la invención se puede variar por la adición de aditivos adicionales comercialmente disponibles, como se conoce por el experto en la técnica para el curado de resinas epoxídicas. Los aditivos para mejorar la procesabilidad de las composiciones no curadas de resina epoxídica o para adaptar las propiedades termomecánicas de los productos termoendurecibles al perfil de requerimientos incluyen, por ejemplo, diluyentes reactivos, agentes de relleno, aditivos de reología, tal como agentes tixotrópicos o aditivos de dispersión, desespumantes, colorantes, pigmentos, modificadores de impacto, mejoradores de impacto o aditivos a prueba de fuego.

Las formulaciones de resina epoxídica que comprenden los agentes de curado de acuerdo con la invención son adecuadas tanto para procedimientos manuales como de procesamiento en máquina y en particular para la producción de fibras y productos compuestos de refuerzo, impregnados, como se describen, entre otros, en los trabajos de G.W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, 2006, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, Capítulo 5, página 148 y siguientes, y M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, Capítulo 5, página 51 y siguientes. A parte del uso en los procedimientos de preimpregnado, el manejo en los procedimientos de infusión e inyección es una forma preferida de procesamiento. Las miscibilidades en general muy buenas de los agentes de curado de acuerdo con la invención en las resinas epoxídicas son ventajas.

Por consiguiente, la presente invención también proporciona el uso de composiciones de resina epoxídica del tipo descrito anteriormente en la producción de piezas moldeadas, en particular cuerpos huecos. Este uso se dirige en particular a la producción de piezas moldeadas, en particular cuerpos huecos, con un grosor de capa o pared de 4 a 1000 mm, en particular de al menos 10 mm, de manera preferente de al menos 50 mm y de manera aun más preferente al menos 100 mm, y en particular hasta 500 mm.

Debido a las propiedades ventajosas de aplicación de los agentes de curado de acuerdo con la invención y su producción barata y, asociada con los mismos, una relación ventajosa de coste-beneficio, son particularmente adecuados para la producción de piezas moldeadas, materiales compuestos u otros elementos constructivos macizos. Por consiguiente, la presente invención también proporciona un material compuesto o pieza moldeada que

comprende un material de soporte y/o de refuerzo y una composición de resina epoxídica del tipo descrito anteriormente.

Todos los materiales de refuerzo convencionales se pueden usar como material de refuerzo. Sin embargo, en este sentido pueden mencionarse en particular, sin aplicar ninguna limitación: fibras de vidrio, carbono, aramida y madera o fibras naturales.

A continuación se explica la presente invención por medio de ejemplos, pero la invención no se va a interpretar como que se reduce a los ejemplos. En cambio, la presente invención abarca igualmente cualquier combinación de realizaciones preferidas.

Ejemplos

1) Sustancias usadas:

Resina epoxídica:

Epikot 828 LVEL (E.828, Momentiva): resina líquida de bisfenol A (EEW 182-187)

Agente de curado:

S1 (AlzChem AG):

bis[4-(N,N-dimetilurea)ciclohexil]metano

- CAS: 52188-81-5 (H12MDI-urona)

S2 (AlzChem AG):

1,1'-hexametilénbis[3,3-dimetil-urea]

- CAS: 20575-76-2 (HDI-urona)

S4 (AlzChem AG):

N,N"-1,5-naftalendiilbis[N',N'-dimetil-urea]

- CAS: 73019-17-7 (NDI-urona)

S5 (AlzChem AG):

1,1'-m-xililenbis(3,3-dimetilurea)

- CAS: 16578-48-6 (MXDI-urona)

S6 (AlzChem AG):

N,N"-1,4-fenilenbis[N',N'-dimetil-urea]

- CAS: 89305-77-1 (PDI-urona)

VP114 (AlzChem AG):

4,4'-metilendifenilén-bis(dimetilurea)

- CAS: 10097-09-3 (MDI-urona)

VP115 (AlzChem AG):

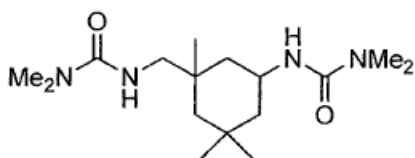
1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano

- CAS: 39992-90-0 (IPDI-urona)

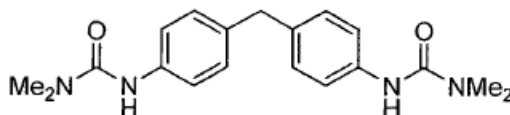
DCD (DYHARD® 100S, AlzChem AG):

diciandiamida (<10 µm)

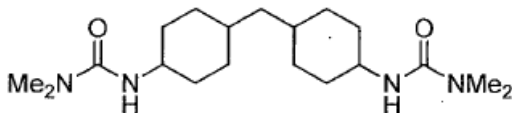
- CAS: 461-58-5



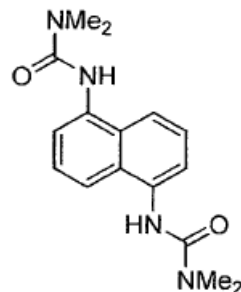
VP 115



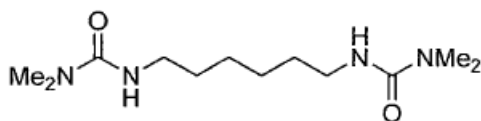
VP 114



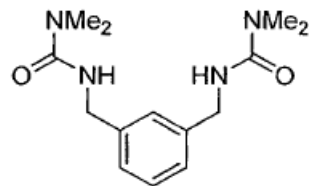
S1



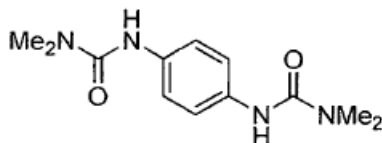
S4



S2



S5



S6

2) Los datos y los valores de medición mencionados en los siguientes ejemplos se obtuvieron de acuerdo con los siguientes métodos de medición:

5

a. Llevar a cabo las mediciones de DSC por medio de un calorímetro diferencial de flujo térmico (DSC822e, Mettler Toledo):

10

i. De manera dinámica: Como programa de temperatura para determinar la temperatura pico (pico T de DSC), se calienta de 30-250 (si se requiere hasta 400°C) a una velocidad de 10 K/min. La temperatura de comienzo se determina a partir de la misma medición al aplicar la tangente al pico de reacción. El contenido en energía se calcula a partir de la misma medición por la integración del área bajo el pico.

15

ii. De manera isotérmica: Para determinar el tiempo de reacción isotérmica y el flujo térmico máximo (pico en el caso de medición de DSC isotérmica a una temperatura determinada), la muestra se calienta desde 30°C hasta la temperatura T teórica, indicada con una velocidad de 20 K/min y entonces se mantiene constante durante un tiempo t. La reacción está completa cuando el flujo térmico ha alcanzado la línea base a la temperatura dada nuevamente después del máximo. En la evaluación del cambio con respecto al tiempo, el pico positivo corresponde al flujo térmico máximo de la reacción de curado. El área integrada bajo el pico de la misma medición es el contenido en energía de la reacción. La temperatura de comienzo se determina a partir de la misma medición al aplicar la tangente al pico de reacción.

20

iii. Medición de la temperatura de transición vítrea (Tg):

– Temperatura de transición vítrea máxima (Tg terminal):

25

El material de la determinación de tiempo de gelificación se usó para determinar la temperatura de transición vítrea máxima (Tg terminal). La formulación se curó completamente por calentamiento hasta 200°C y manteniendo la temperatura durante 10 minutos (programa de temperatura: 30°C a 200°C, velocidad de calentamiento: 20 K/min, retención: 10 min). Después del enfriamiento hasta 50°C, la muestra se calentó hasta 200°C dos veces con una velocidad de calentamiento de 20 K/min (2x[Programa de temperatura: 50°C a 200°C, velocidad de calentamiento: 20 K/min, Retención: 10 min], velocidad de enfriamiento: -20 K/min) y la Tg terminal se determinó al aplicar la tangente en el punto de inflexión del cambio más grande en la capacidad térmica. La media aritmética se calculó a partir de las Tg terminales, determinadas.

30

– Temperatura de transición vítrea de una probeta (Tg):

35

A fin determinar la Tg de una probeta curada a una temperatura dada, el material se calentó hasta 250°C (programa de temperatura: 30°C a 250°C, velocidad de calentamiento: 10 K/min). La Tg se determinó al aplicar la tangente en el punto de inflexión del cambio más grande en la capacidad térmica en la curva de calentamiento.

40

b. Determinación del tiempo de gelificación

Se pesaron aproximadamente 0,5 g de las formulaciones recién preparadas respectivamente en un crisol de aluminio y se calentó en un bloque de calentamiento precalentado a 140°C, midiéndose el tiempo para el calentamiento por medio de un cronómetro. Al agitar con un palillo, se determina el instante en el cual la formulación llega a ser tipo gel y el crisol se puede levantar del bloque de calentamiento usando el palillo.

45

c. Determinación de la estabilidad en almacenamiento:

Como el valor de inicio (0 h), se determinaron en primer lugar a 25°C las viscosidades dinámicas de las formulaciones recién preparadas por medio de un viscosímetro Haake (método de cono (1°)-placa). Las muestras entonces se almacenaron a la temperatura requerida (temperatura ambiente: armario climático (T = 23°C, humedad relativa = 50 %; temperaturas superiores: horno a temperatura indicada) y la viscosidad se midió a intervalos regulares, nuevamente a 25°C.

3) Procedimiento para la preparación de una formulación de resina para probetas para ensayos mecánicos, para ensayos termodinámicos y ensayos de estabilidad en almacenamiento.

a. 600 g de E.828 y 48 g (0,182 mol, 8 phr) de UR 500 micronizado (3,3'-(4-metil-1,3-fenilen(bis(1,1-dimetil-urea))) se pesan en un recipiente de disolvente de 1 litro. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

b. En un recipiente de disolvente de 1 litro se pesan 600 g de E.828 y 48 g (0,141 mol, 8 phr) de VP 114 micronizado. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

c. En un recipiente de disolvente de 1 litro se pesan 600 g de E.828 y 48 g (0,154 mol, 8 phr) de VP 115 micronizado. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

d. En un recipiente de disolvente de 1 litro se pesan 600 g de E.828 y 24 g (0,071 mol, 4 phr) de VP 114 micronizado y 24 g (0,077 mol, 4 phr) de VP 115 micronizado. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

e. En un recipiente de disolvente de 1 litro se pesan 600 g de E.828 y 24 g (0,071 mol, 4 phr) de VP 114 micronizado y 24 g (0,091 mol, 4 phr) de UR 500 micronizado. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

f. En un recipiente de disolvente de 1 litro se pesan 600 g de E.828 y 24 g (0,077 mol, 4 phr) de VP 115 micronizado y 24 g (0,091 mol, 4 phr) de UR 500 micronizado. La mezcla de reacción se dispersa a 1500 rpm durante 30 minutos con un disolvente (Dispermat, VMA-Getzmann). La mezcla obtenida entonces se desgasifica a vacío (aproximadamente 30 mbar) durante aproximadamente 2 horas a 50-60 rpm. La formulación está lista para el uso cuando no hay más burbujas visibles en la superficie.

Tabla 1.: Composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención y su comportamiento de curado

Composición Nº (de acuerdo con la invención)	Composición de la formulación de resina (partes)	Pico DSC din. [°C]	Comienzo DSC din. [°C]	Tiempo de gelificación a 140°C [min.sec]	Tg terminal [°C]	Pico DSC isotérmico a temp. [min.sec]	DSC isotérmica: flujo térmico máx. a temp. [W/g]
3.a. (si)	E.828 + UR 500 (100:8)	177	152	14:00	96	140°C/9:05	140°C/0,35
						120°C/17:35	120°C/0,23
						100°C/36:25	100°C/0,13
						80°C/118:35	80°C/0,03
3.b. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 8)	184	169	18:00	97	140°C/10:35	140°C/0,39
						120°C/47:00	120°C/0,18
						100°C/141:30	100°C/0,06
						80°C/>480:00	80°C/0,01
3.c. (si)	E.828 + VP 115 (100: 8)	197	176	32:00	101	140°C/ 28:39	140°C/0,22
						120°C/130:35	120°C/0,06
						100°C/>360:00	100°C/0,01
						140°C/14:30	140°C/0,21
3.d. (si)	E.828 + VP 114 + VP 115 (100 : 4: 4)	191	163	23:00	97	140°C/8:20	140°C/0,37
3.e. (si)	E.828 + VP 114 + UR 500 (100 : 4 : 4)	176	153	14:15	98	140°C/10:55	140°C/0,30
3.f. (si)	E.828 + VP 115 + UR 500 (100:4:4)	187	155	18:00	99	140°C/33:25	140°C/0,15
S1 (si)	E.828 + H12MDI-urona (100 : 8)	202	183	40:45	99	120°C/107:50	120°C/0,07
S2 (si)	E.828 + HDI-urona (100: 8)	197	175	29:50	93	140°C/29:15	140°C/0,19
						120°C/100:35	120°C/0,07
						140°C/15:30	140°C/0,24
						120°C/41:00	120°C/0,12
S4 (si)	E.828 + NDI-urona (100 : 8)	190	179	11:50	98	100°C/154:25	100°C/0,04

(continuación)

Composición N° (de acuerdo con la invención)	Composición de la formulación de resina (partes)	pico DSC din. [°C]	comienzo DSC din. [°C]	Tiempo de gelificación a 140°C [min:sec]	Tg terminal [°C]	Pico DSC isotérmico a temp. [min:sec]	DSC isotérmica: flujo térmico máx. a temp. [W/g]
S5 (si)	E.828 + MXDI-urona (100 : 8)	190	166	22:05	93	140°C/20:35	140°C/0,27
S6 (si)	E.828 + PDI-urona (100 : 8)	200	190	34:20	96	140°C/29:50	140°C/0,24

Tabla 2: Composiciones de resina epoxídica (ejemplos comparativos) y su comportamiento de curado

Composición Nº (de acuerdo con la invención)	Composición de la formulación de resina (partes)	Pico DSC din. [°C]	Comienzo DSC din. [°C]	Tiempo de gelificación a 140°C [min:sec]	Tg terminal [°C]	Pico DSC isotérmico a temp. [min:sec]	DSC isotérmica: flujo térmico máx. a temp. [W/g]
3.g. (no)	E.828 + DYHARD 100S (100 : 6,5)	198	192	>120:00	169	170°C/14:30	170°C/0,29
							140°C/n. a.
3.h. (no)	E.828 + DCD + UR 500 (100 : 6,5 : 3)	143	135	2:45	134	140°C/1:17	140°C/3,4
						120°C/5:50	120°C/0,95
						100°C/26:10	100°C/0,22
						80°C/165:40	80°C/0,03
						140°C/2:10	140°C/2,79
3.i. (no)	E.828 + DCD + VP 114 (100 : 6,5 : 3)	152	146	3:50	143	120°C/14:30	120°C/0,63
						100°C/72:55	100°C/0,15
						80°C/≥480:00	80°C/n. a.
3.j. (no)	E.828 + DCD + VP 115 (100 : 6,5 : 3)	162	152	5:45	138	140°C/3:45	140°C/1,54
						120°C/18:25	120°C/0,26

Tabla 3: Composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención y su comportamiento de curado – Variación de los porcentajes de agente de curado a una temperatura de curado de 140 °C

Composición Nº (de acuerdo con la invención)	Composición de la formulación de resina (partes)	Pico DSC din. [°C]	Comienzo DSC din. [°C]	Tiempo de gelificación a 140°C [min.sec]	Tg terminal [°C]	pico DSC isotérmico a temp. [min.sec]	DSC isotérmica: flujo térmico máx. a temp. [W/g]
4.a. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 6)	182	163	23:30	98	140°C/10:50	140°C/0,28
4.b. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 7)	182	163	19:45	99	140°C/11:25	140°C/0,28
4.c. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 9)	182	163	16:30	96	140°C/ 10:30	140°C/0,46
4.d. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 10)	181	163	16:00	98	140°C/10:50	140°C/0,48
4.e. (si)	E.828 + VP 114 (100 : 11)	180	163	14:50	94	140°C/10:30	140°C/0,60
4.f. (si)	E.828 + VP 115 (100 : 6)	197	176	44:00	100	140°C/35:15	140°C/0,12
4.g. (si)	E.828 + VP 115 (100 : 7)	197	176	37:00	100	140°C/29:30	140°C/0,16
4.h. (si)	E.828 + VP 115 (100 : 9)	198	178	34:00	100	140°C/29:05	140°C/0,20
4.i. (si)	E.828 + VP 115 (100 : 10)	196	176	32:30	99	140°C/28:05	140°C/0,23
4.j. (si)	E.828 + VP 115 (100 : 11)	196	176	31:45	101	140°C/26:20	140°C/0,25
4.k. (si)	E.828 + UR 500 (100 : 6)	174	149	18:05	98	140°C/7:15	140°C/0,24
4.l. (si)	E.828 + UR 500 (100 : 7)	174	151	15:20	98	140°C/7:25	140°C/0,44
4.m. (si)	E.828 + UR 500 (100 : 9)	175	151	12:05	97	140°C/6:35	140°C/0,54
4.n. (si)	E.828 + UR 500 (100: 10)	173	151	10:45	95	140°C/6:35	140°C/0,60
4.o. (si)	E.828 + UR 500 (100 : 11)	174	150	9:50	94	140°C/6:15	140°C/0,73

Las composiciones 4.a. a 4.o. de la tabla 4 se prepararon de manera correspondiente, como se describe anteriormente para las composiciones 3.a. a 3.f.

Resumen de los resultados

1) Perfil de curado de las formulaciones de resina de 3.a a 3.c

i. Las formulaciones de resina preparadas de acuerdo con los puntos 3.a. a 3.c. muestran en la medición de DSC dinámica que también se pueden usar como los únicos agentes de curado. Se verá que la reacción puede iniciar ya a 100°C, como muestra por ejemplo UR 500. Las curvas más amplias pero menos altas de las formulaciones de resina con uronas como agente de curado muestran una más lenta reacción de curado, en la cual la energía que se libera se distribuye a lo largo de un mayor intervalo de temperatura que en el caso de las formulaciones de resina en las cuales las uronas se usan como acelerador con DCD.

ii. Las formulaciones de resina preparadas de acuerdo con los puntos 3.a a 3.c muestran en las mediciones de DSC isotérmicas que las uronas usadas se pueden emplear como los únicos agentes de curado sin DCD. La ventaja es que las uronas sin DCD reaccionan más lentamente y la cantidad de calor que se libera se distribuye durante un periodo más prolongado de tiempo, en contraste al uso de las uronas como aceleradores de DCD. Dependiendo de la urona usada, el curado puede tener lugar por debajo de 80°C, no superando el flujo térmico máximo 0,99 W/g (con respecto a la masa de la mezcla de resina epoxídica).

2) Perfil de curado de las formulaciones de resina de 3.d a 3.f

Las formulaciones de resina preparadas a partir de mezclas de diferentes uronas de acuerdo con los puntos de 3.d. a 3.f. muestran, tanto en la medición de DSC dinámica como en la medición de DSC isotérmica (ejemplo a 140°C), que los perfiles de curado se pueden ajustar entre las formulaciones de resina con sólo una urona como agente de curado, siendo el flujo térmico en la medición de DSC isotérmica que inferior a 0,99 W/g.

3). Perfil de curado de las formulaciones de resina de 4.a a 4.o

i. Las formulaciones de resina preparadas de acuerdo con los puntos de 4.a. a 4.o. muestran en la medición de DSC dinámica, independientemente del porcentaje del agente de curado, una más lenta reacción de curado, en la cual la energía que se libera se distribuye a lo largo de un intervalo más grande de temperatura que en el caso de las formulaciones de resina en las cuales se usan las uronas como aceleradores con DCD.

ii. Las formulaciones de resina preparadas de acuerdo con los puntos 4.a a 4.o muestran en las mediciones de DSC isotérmicas a 140°C que las uronas usadas logran un flujo térmico máximo de <0,99 W/g (con respecto a la masa de la mezcla de resina epoxídica) independientemente del porcentaje de agente de curado, como se puede en la urona más reactiva, UR 500 en el Ej. 4.o.

Los elementos constructivos especialmente gruesos y/o desigualmente gruesos con un grosor de > 4 mm son difíciles de curar. El problema es la disipación suficiente y/o uniforme del calor que se forma durante el proceso de curado exotérmico, o del flujo térmico que se forma en un tiempo especialmente corto en el caso del curado con, por ejemplo, diciandiamida y un acelerador de urona, tal como DYHARD UR 500. Puede presentarse de esta manera una acumulación de calor particularmente en elementos constructivos gruesos con grosores de > 10 mm a 1000 mm, que daña térmicamente el elemento constructivo, en casos extremos provocando una carbonización parcial o completa. Adicionalmente, un flujo térmico demasiado alto en los elementos constructivos de > 4 mm de grosor particularmente desigual conduce a un curado desigualmente rápido dentro de un elemento constructivo, como resultado de lo cual se acumulan fatigas internas particularmente grandes. Ejemplos de piezas moldeadas o cuerpos huecos particularmente gruesos y/o desigualmente gruesos son, por ejemplo, en el caso de plantas de energía eólica, el borde guía (> 4 mm a > 15 mm) , en particular la trama y los mástiles (> 25 mm) y en particular, la base del aspa (> 10 mm a > 250 mm). Al seleccionar el agente de curado adecuado de esta invención es posible ajustar el flujo térmico de modo que las fatigas internas de la pieza moldeada curada o el cuerpo hueco curado sea tan baja como sea posible y no se produzca durante el proceso de curado un daño térmico y/o carbonización parcial o completa.

REIVINDICACIONES

1. Uso de N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales de fórmula general (I) o mezclas de las mismas

5 $R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$ Fórmula (I)

en la que

10 R = un resto alifático lineal o ramificado, o
un resto cicloalifático, o
un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20,

15 como agentes de curado para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, comprendiendo la composición de resina epoxídica al menos una resina epoxídica curable, y en donde la composición de resina epoxídica, a parte de la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado u otros catalizadores, adicionales, para el curado de resinas epoxídicas, y comprendiendo la composición de resina epoxídica la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo

20 térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la composición de resina epoxídica.

2. Procedimiento para el curado controlado de composiciones de resina epoxídica, por medio de al menos una N,N'-(dimetil)-urona bis- o multifuncional de fórmula general (I) o mezclas la misma, como agente de curado con

25 $R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$ Fórmula (I)

en la que

30 R = un resto alifático lineal o ramificado, o
un resto cicloalifático, o
un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
n = un número de 2 a 20, y

35 en donde la composición de resina epoxídica, a parte de la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma, no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado, adicionales u otros catalizadores para el curado de resinas epoxídicas, y comprendiendo la composición de resina epoxídica la N,N'-(dimetil)-urona de fórmula general (I) o mezclas de la misma en una cantidad que, durante el curado a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente la

40 composición de resina epoxídica.

3. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de resina epoxídica presenta un grosor de capa de al menos 4 mm, en particular al menos 10 mm y de manera muy especialmente preferente de al menos 20 mm.

45

4. Uso o procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como resina epoxídica se usa al menos una resina epoxídica del grupo de las resinas epoxídicas a base de glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F) y/o glicidil-poliéter de resinas novolacas.

50

5. Uso o procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) se usan bis[4-(N,N)-dimetilurea]-ciclohexil]metano (H12MDI-urona), 1,1'-hexametileno[3,3-dimetil-urea] (HDI-urona), N,N"-1,5-naftalendiilbis[N',N'-dimetil-urea] (NDI-urona), 1,1'-m-xililenbis(3,3-dimetilurea) (MXDI-urona), N,N"-1,4-fenilenbis[N',N'-dimetil-urea] (PDI-urona), 4,4'-metilendifenileno-bis(dimetilurea) (MDI-urona) y/o 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI-urona).

55

6. Uso o procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utilizan al menos dos N,N'-(dimetil)-uronas distintas de fórmula general (I) como agente de curado.

60

7. Uso o procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de resina epoxídica comprende del 0,01 al 10 % en peso (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica) de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de la misma.

65

8. Uso o procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores para la producción de piezas moldeadas, en particular cuerpos huecos con un grosor de capa o pared de 4 a 1000 mm.

9. Composición de resina epoxídica para la producción de piezas moldeadas, que comprende

- a) al menos una resina epoxídica curable, y
- b) al menos un agente de curado para resinas epoxídicas seleccionado del grupo de N,N'-(dimetil)-uronas bis- o multifuncionales de fórmula general (I) o mezclas de las mismas



en la que

- R = un resto alifático lineal o ramificado, o
- un resto cicloalifático, o
- un resto aromático no sustituido, sustituido con halógeno y/o sustituido con alquilo, y
- n = un número de 2 a 20,

en donde la composición de resina epoxídica, a parte del agente de curado para el grupo de N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) o mezclas de la misma, no comprende ningún agente de curado, agente de co-curado, acelerador de curado u otros catalizadores adicionales para el curado de resinas epoxídicas, y comprendiendo la composición de resina epoxídica el agente de curado del grupo de las N,N'-(dimetil)-uronas de fórmula general (I) o mezclas de las mismas en una cantidad que, durante el curado de la composición de resina epoxídica a una temperatura de 60 a 180°C, genera un flujo térmico máximo de 0,05 a 0,99 W/g en la composición de resina epoxídica (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica), de modo que cura completamente los composición de resina epoxídica.

10. Composición de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** la resina epoxídica curable se selecciona del grupo de las resinas epoxídicas a base de glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F) y/o glicidil-poliéter de resinas novolacas.

11. Composición de resina epoxídica de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizada por que** la composición de resina epoxídica comprende del 0,01 al 10 % en peso (con respecto a la masa de la composición de resina epoxídica) de N,N'-(dimetil)-urona de acuerdo con la fórmula (I) o mezclas de la misma.

12. Material compuesto o pieza moldeada que comprende un material de refuerzo y/o de soporte y una composición de resina epoxídica de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11.