

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 226**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2017 PCT/US2017/037941**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017 WO17218934**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2017 E 17814198 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021 EP 3472221**

54 Título: **Combinación para curar composiciones de resina epoxídica**

30 Prioridad:

16.06.2016 US 201662350985 P

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

21.03.2022

73 Titular/es:

**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**ZHOU, HUI;
LEWIS, DAVID, C.;
CHEN, FEIXIA;
KLEIN, HOWARD, P.;
GRIGSBY, ROBERT A. y
DARRAGAS, KATTY**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 901 226 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

Combinación para curar composiciones de resina epoxídica

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere, en general, a una composición curable que incluye una resina epoxídica y un componente de curado que comprende una poliéter amina y una amina terciaria, y al uso de la composición curable para producir artículos compuestos reforzados con fibras, incluyendo, pero sin limitarse a, palas de turbinas eólicas.

10

Antecedentes

Con el fin de convertir resinas epoxídicas en productos útiles, deben "curarse" o reticularse mediante reacción química para dar una red tridimensional infusible mediante el uso de un agente de curado. Los agentes de curado funcionan reaccionando con o provocando la reacción de los grupos epóxido o hidroxilo en la resina epoxídica. Generalmente, esto tiene lugar mediante dos posibles rutas: i) mediante la reacción de los propios grupos epóxido (homopolimerización); o ii) mediante la reacción de la funcionalidad epoxi y/o hidroxilo con un agente de curado o producto intermedio reactivo.

15

Normalmente se emplean tres tipos químicos principales de agentes de curado en aplicaciones estructurales de resinas epoxídicas e incluyen aminas, anhídridos de ácido y ácidos de Lewis. Las aminas pueden dividirse adicionalmente en aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas. Todas las aminas, así como los anhídridos de ácido, reaccionan con el anillo epoxi mediante adición nucleófila al átomo de carbono terminal del epóxido para dar la β -hidroxiamina o el β -hidroxiéster correspondiente, respectivamente. Los ácidos de Lewis curan las resinas epoxídicas mediante la homopolimerización del epóxido.

20

25

Puesto que las aminas alifáticas son más nucleófilas que las aminas cicloalifáticas y aromáticas, reaccionarán mucho más rápidamente con las resinas epoxídicas a temperatura ambiente. Por consiguiente, ofrecen vidas útiles relativamente cortas (de aproximadamente 30 minutos con una resina epoxídica líquida). Las aminas cicloalifáticas, que están más impedidas que las aminas alifáticas lineales, reaccionan más lentamente y, por tanto, requieren un calor suave para el curado. Finalmente, las aminas aromáticas reaccionan lentamente a temperatura ambiente dando como resultado vidas útiles largas, y por tanto se usan cuando se cura a alta temperatura.

30

En comparación, los anhídridos de ácido proporcionan vidas útiles largas, sin embargo requieren un almacenamiento cuidadoso para evitar la degradación como resultado de la absorción de humedad. También requieren la aplicación de calor y una pequeña cantidad de acelerador con el fin de iniciar el curado completo.

35

Finalmente, los ácidos de Lewis, y en particular el trifluoruro de boro, cuando se añaden en pequeñas cantidades, funcionan como catalizador mediante homopolimerización catiónica de las moléculas epoxídicas para dar un poliéter. Sin embargo, dado que el trifluoruro de boro provoca una polimerización muy rápida y altamente exotérmica de la resina epoxídica, deben usarse técnicas de bloqueo para detener la reacción a temperatura ambiente cuando están curándose cantidades de resina distintas de muy pequeñas.

40

La mayor parte del trabajo en el área de mejorar el curado de resinas epoxídicas ha involucrado el uso de una o más aminas como agente de curado, por ejemplo:

45

la patente estadounidense n.º 7.816.581 describe el uso de al menos dos poliéter aminas para curar una resina epoxídica;

la patente estadounidense n.º 8.741.426 describe una combinación de una poliéter amina, una segunda amina que tiene una funcionalidad de al menos 2 y un derivado de guanidina, y su uso en el curado de resinas epoxídicas;

50

la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2011/0319564 da a conocer una mezcla de una amina que tiene la fórmula R1R2R3N, en la que R1 y R2 son independientemente un grupo funcional orgánico alifático o alicíclico y R3 es un grupo alquilo que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, y una poliéter amina, y el uso de tal mezcla para curar una resina epoxídica;

55

la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2012/0328811 da a conocer el uso de un componente de curado primario, que contiene una gran cantidad de amina cicloalifática y una pequeña cantidad de poliéter amina, y un componente de curado secundario que contiene un imidazol; y

60

la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0225788 describe una mezcla de agentes de curado que contiene al menos una amina alifática o cicloalifática, una amina aromática y un imidazol, y que puede curar una resina epoxídica a una temperatura igual o inferior a 120°C.

65

El documento WO 2018/144974 A1 da a conocer un agente de curado que comprende una poliéter amina, una

amina terciaria seleccionada de una lista específica de aminas terciarias, y glicerina.

El documento WO 2013/124251 A2 se refiere a una combinación que contiene una resina epoxídica, un carbonato cíclico y un endurecedor que contiene una polialcoxipoliamina, una amina adicional y un catalizador.

A pesar de los agentes de curado de amina del estado de la técnica, existe la necesidad de desarrollar agentes de curado nuevos y versátiles que, cuando se combinen con una resina epoxídica para formar una composición curable, no provoquen que la viscosidad de la composición curable aumente tan bruscamente como para que no mantenga una fluidez suficiente y no afecten de manera adversa al tiempo de ciclo (procesamiento y curado).

Sumario

La presente divulgación proporciona una composición curable que comprende (i) una resina epoxídica; y (ii) un componente de curado que comprende una poliéter amina y una amina terciaria seleccionada de la lista de aminas terciarias según la reivindicación 1, y combinaciones de las mismas.

En un aspecto, la composición curable está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

En aún otro aspecto, se proporciona un método para preparar la composición curable combinando la resina epoxídica y el componente de curado según la reivindicación 6.

En todavía otro aspecto, se proporciona un procedimiento para producir un artículo compuesto que incluye las etapas de: (i) proporcionar una capa o un haz de fibras de refuerzo; (ii) proporcionar la composición curable; (iii) poner en contacto las fibras de refuerzo con la composición curable para recubrir y/o impregnar las fibras de refuerzo; y (iv) curar las fibras de refuerzo recubiertas y/o impregnadas a una temperatura de al menos aproximadamente 60°C.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa los perfiles de curado para las formulaciones de los ejemplos 1a-1f.

La figura 2 representa los perfiles de curado para las formulaciones de los ejemplos 2a-2e.

La figura 3 representa los perfiles de curado para las formulaciones de los ejemplos 3a-3f.

La figura 4 representa las temperaturas de transición vítrea para las formulaciones de los ejemplos 8-11.

Descripción detallada

La presente divulgación proporciona, en general, una composición curable que comprende (i) una resina epoxídica; y (ii) un componente de curado que comprende una poliéter amina y una amina terciaria seleccionada de la lista de aminas terciarias según la reivindicación 1, y combinaciones de las mismas. En una realización, el componente de curado está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

El componente de curado puede comprender además un imidazol y/o una segunda amina.

Sorprendentemente, se ha hallado que el componente de curado de la presente divulgación no sólo tiene la capacidad de prolongar la vida útil de la composición curable, sino que también puede curar rápidamente la resina epoxídica para proporcionar un artículo curado que tiene un excelente equilibrio de propiedades térmicas y mecánicas. Puesto que la composición curable mantiene una baja viscosidad y una vida útil larga, que normalmente se requieren para la fabricación de materiales compuestos, es particularmente adecuada para su uso en la fabricación de artículos compuestos mediante devanado de filamentos, infusión de resina, moldeo manual, procedimiento de transferencia de resina asistida por vacío, pultrusión y preimpregnados. Los artículos compuestos específicos pueden incluir, pero no se limitan a, tuberías, accesorios, tanques, recipientes de alta presión, palas de turbinas eólicas, barcos y herramientas compuestas.

Los siguientes términos tendrán los siguientes significados.

Tal como se usa en el presente documento, el término "curar" o "curado" se refiere al endurecimiento de una resina epoxídica mediante reticulación química. El término "curable" significa que la composición puede someterse a condiciones que harán que la composición pase a una condición o un estado curado o termoestable.

El término "amina aromática" se refiere a una amina primaria, secundaria o terciaria que contiene un resto arilo, refiriéndose el término "arilo" a un radical carbocíclico aromático sustituido o no sustituido que tiene de 6 a

14 átomos de carbono.

El término "carbonato cíclico" se refiere a un compuesto cíclico que tiene un grupo carbonato (CO₃) como parte del compuesto cíclico.

5 El término "guanidina y derivados de la misma" se refiere a un compuesto de guanidina y a derivados de un compuesto de guanidina en los que al menos uno de los hidrógenos del amino está sustituido por un grupo alquilo C₁-C₂₀.

10 El término "sustancialmente libre" significa, cuando se usa con referencia a la ausencia sustancial de un material en una formulación, que no está presente un material de este tipo, o si lo está, como un subproducto o una impureza incidental. Dicho de otro modo, el material no afecta a las propiedades de la formulación.

15 El término "vida útil" significa el tiempo de funcionamiento o la duración de tiempo que una composición curable catalizada conserva una viscosidad lo suficientemente baja como para usarse en el procesamiento.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término "razón estequiométrica amina/epoxi" significa la razón del número de enlaces de hidrógeno de amina (es decir, enlaces -NH) del/de los compuesto(s) que contiene(n) amina con respecto al número de grupos epoxi de la resina epoxídica. Por ejemplo, una razón estequiométrica amina/epoxi de 1:1 significa que la(s) amina(s) y la(s) resina(s) epoxídica(s) tienen el mismo número de enlaces de hidrógeno de amina y grupos epoxi.

25 Las expresiones "en un aspecto", "según un aspecto", "en una realización", "según una realización" y similares significan, en general, que el rasgo característico, la estructura o característica particular tras la expresión se incluye en al menos un aspecto o una realización de la presente divulgación, y puede incluirse en más de un aspecto o de una realización de la presente divulgación. De manera importante, tales expresiones no se refieren necesariamente al mismo aspecto ni a la misma realización.

30 Composición curable

La presente divulgación proporciona, en general, una composición curable que comprende (i) una resina epoxídica; y (ii) un componente de curado que comprende una poliéter amina y, como acelerante, una amina terciaria seleccionada de la lista de aminas terciarias según la reivindicación 1, y combinaciones de las mismas. En una realización, el componente de curado está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

40 En todavía una realización adicional, la amina terciaria se selecciona de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas, y el componente de curado está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

45 Según un aspecto, la composición curable comprende una resina epoxídica. En general, cualquier compuesto que contiene epoxi es adecuado para su uso como resina epoxídica en la presente divulgación, tal como los compuestos que contienen epoxi dados a conocer en la patente estadounidense n.º 5.476.748. La resina epoxídica puede ser sólida o líquida. En una realización, la resina epoxídica se selecciona del grupo de: un compuesto epoxídico poliglicídilico; un compuesto epoxídico no glicídilico; un compuesto novolaco de epoxi-cresol; un compuesto novolaco de epoxi-fenol; y una mezcla de los mismos.

50 El compuesto epoxídico poliglicídilico puede ser un poliglicidil éter, poli(β-metilglicidil)éter, éster poliglicídilico o éster poli(β-metilglicídilico). La síntesis y ejemplos de poliglicidil éteres, poli(β-metilglicidil)éteres, ésteres poliglicídilicos y ésteres poli(β-metilglicídilicos) se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 5.972.563. Por ejemplo, los éteres pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo alcohólico y/o grupo hidroxilo fenólico libre con una epiclorhidrina adecuadamente sustituida en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido seguido de tratamiento con álcali. Los alcoholes pueden ser, por ejemplo, alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietilen)glicoles superiores, propano-1,2-diol, o poli(oxipropilen)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Sin embargo, también pueden obtenerse glicidil éteres adecuados a partir de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,3- ó 1,4-dihidroxiclohexano, bis(4-hidroxiclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiclohexil)propano o 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno, o pueden poseer anillos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

65 Representantes particularmente importantes de poliglicidil éteres o poli(β-metilglicidil)éteres están basados en fenoles monocíclicos, por ejemplo, en resorcinol o hidroquinona, en fenoles policíclicos, por ejemplo, en bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S), bisfenol A, F o S alcoxlado, bisfenol A, F o S prolongado con triol, bisfenol A, F o S bromado, bisfenol A, F o S

hidrogenado, glicidil éteres de fenoles y fenoles con grupos o cadenas colgantes, en productos de condensación, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles o cresoles con formaldehído, tales como novolacas de fenol y novolacas de cresol, o en siloxano-diglicidilos.

5 Los ésteres poliglicidílicos y ésteres poli(β -metilglicidílicos) pueden producirse haciendo reaccionar epiclorhidrina o glicerol-diclorhidrina o β -metilepiclorhidrina con un compuesto de ácido policarboxílico. La reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de bases. Los compuestos de ácido policarboxílico pueden ser, por ejemplo, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado. Del mismo modo, sin embargo, también es posible emplear ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. También es posible usar ácidos policarboxílicos aromáticos tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelítico, o incluso también pueden usarse aductos terminados con carboxilo, por ejemplo de ácido trimelítico y polioles, por ejemplo, glicerol o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano.

15 En otro aspecto, la resina epoxídica es un compuesto epoxídico no glicidílico. Los compuestos epoxídicos no glicidílicos pueden tener estructura lineal, ramificada o cíclica. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más compuestos epoxídicos en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillos alicíclico o heterocíclico. Otros incluyen un compuesto que contiene epoxi con al menos un grupo epoxiciclohexilo que está unido directa o indirectamente a un grupo que contiene al menos un átomo de silicio. En la patente estadounidense n.º 5.639.413 se dan a conocer ejemplos. Todavía otros incluyen epóxidos que contienen uno o más grupos óxido de ciclohexeno y epóxidos que contienen uno o más grupos óxido de ciclopenteno.

25 Los ejemplos particulares de compuestos epoxídicos no glicidílicos incluyen los siguientes compuestos epoxídicos no glicidílicos difuncionales en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillos alicíclico o heterocíclico: bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, hexanodioato de di(3,4-epoxiciclohexilmetilo), hexanodioato de di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), etilenbis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato), etanodiol di(3,4-epoxiciclohexilmetilo).

30 En algunos aspectos particulares, los compuestos epoxídicos no glicidílicos difuncionales incluyen epóxidos no glicidílicos difuncionales cicloalifáticos, tales como 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y 2,2'-bis-(3,4-epoxi-ciclohexil)-propano, siendo el primero el más preferido.

35 En aún otro aspecto, la resina epoxídica es un compuesto poli(N-glicidílico) o compuesto poli(S-glicidílico). Los compuestos poli(N-glicidílicos) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina. Estas aminas pueden ser, por ejemplo, n-butilamina, anilina, toluidina, m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano o bis(4-metilaminofenil)metano. Otros ejemplos de compuestos poli(N-glicidílicos) incluyen derivados N,N'-diglicidílicos de cicloalquilen-ureas, tales como etilen-urea o 1,3-propilen-urea, y derivados N,N'-diglicidílicos de hidantoínas, tales como de 5,5-dimetilhidantoína. Ejemplos de compuestos poli(S-glicidílicos) son derivados di-S-glicidílicos derivados de ditioles, por ejemplo, etano-1,2-ditioil o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

45 También es posible emplear resinas epoxídicas en las que los grupos 1,2-epóxido están unidos a heteroátomos o grupos funcionales diferentes. Los ejemplos incluyen el derivado N,N,O-triglicidílico de 4-aminofenol, el glicidil éter/éster glicidílico del ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína o 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

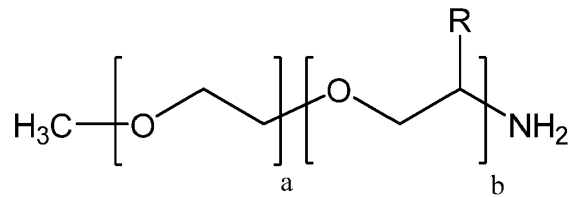
50 También pueden emplearse otros derivados epoxídicos, tales como dióxido de vinil-ciclohexeno, dióxido de limoneno, monóxido de limoneno, monóxido de vinil-ciclohexeno, acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 9,10-epoxiestearato de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetilo y 1,2-bis(2,3-epoxi-2-metilpropoxi)etano.

55 Adicionalmente, la resina epoxídica puede ser un aducto de una resina epoxídica hecho reaccionar previamente, tal como aquellos mencionados anteriormente, con compuestos que tienen un hidrógeno libre que es reactivo con un grupo epoxi. Normalmente, tales hidrógenos reactivos se encuentran en grupos ácido carboxílico, grupos hidroxilo aromáticos, grupos amino y grupos sulfhidrilo.

60 En otro aspecto, la composición curable comprende un componente de curado. El componente de curado puede incluir más de 40 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado, de una poliéter amina.

En algunos aspectos, la poliéter amina puede seleccionarse del grupo de una poliéter monoamina, una poliéter diamina, una poliéter triamina y una mezcla de las mismas.

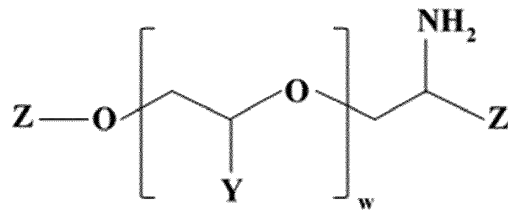
65 Por tanto, según un aspecto, la poliéter amina es una poliéter monoamina que tiene la fórmula (1) o (1a):



(1)

en la que R es hidrógeno o metilo, y

5 a y b son independientemente números enteros de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 150; o



(1a)

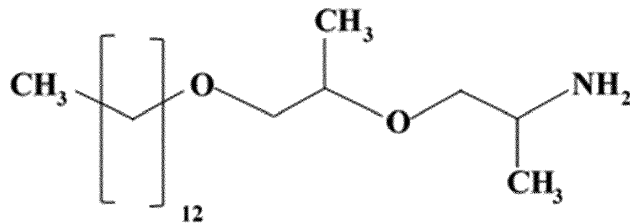
en la que Y es hidrógeno o metilo,

10

Z es un grupo alquilo C₁-C₄₀ o un grupo (alquil C₁-C₄₀)fenol, y

w es un número entero de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.

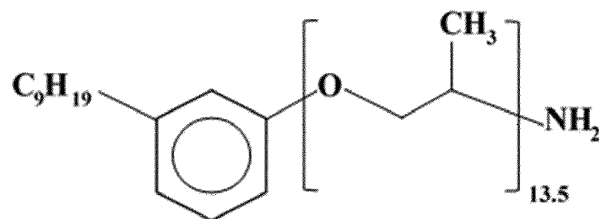
15 En todavía otro aspecto, la poliéter amina es una poliéter monoamina que tiene la fórmula (2) o (2a):



(2)

o

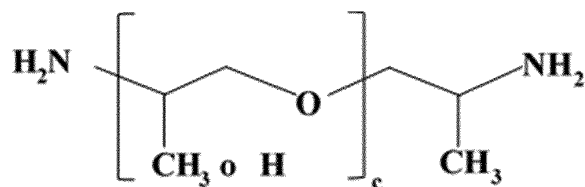
20



(2a).

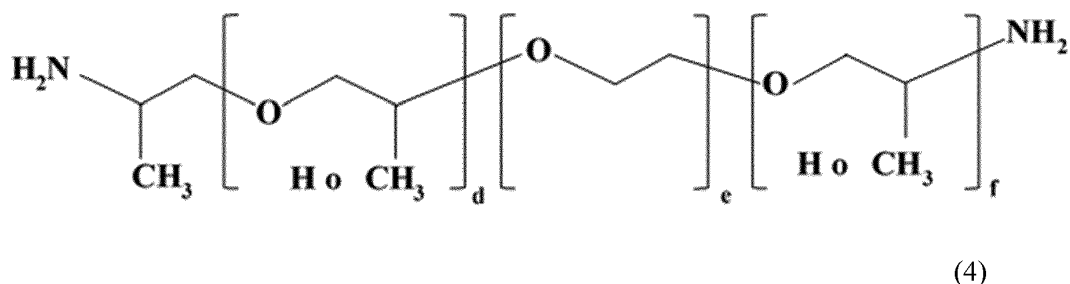
25 Las poliéter monoaminas comercialmente disponibles incluyen las aminas JEFFAMINE® de la serie M y la serie XTJ, incluyendo, pero sin limitarse a, las aminas JEFFAMINE® M-600, M-1000, M-2005, M-2070, XTJ-435 y XTJ-436, disponibles de Huntsman Petrochemical LLC.

Según otro aspecto, la poliéter amina es una poliéter diamina que tiene la fórmula (3), (4) o (5):



(3)

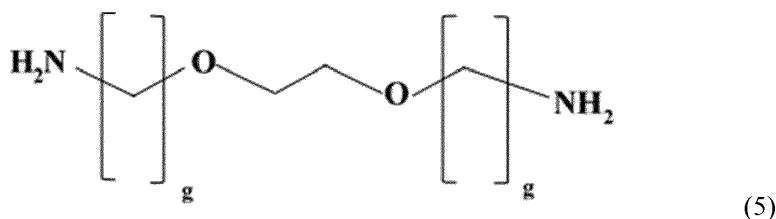
en la que c es un número entero de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100;



5

en la que e es un número entero de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40, y

d y f son independientemente números enteros de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10; o

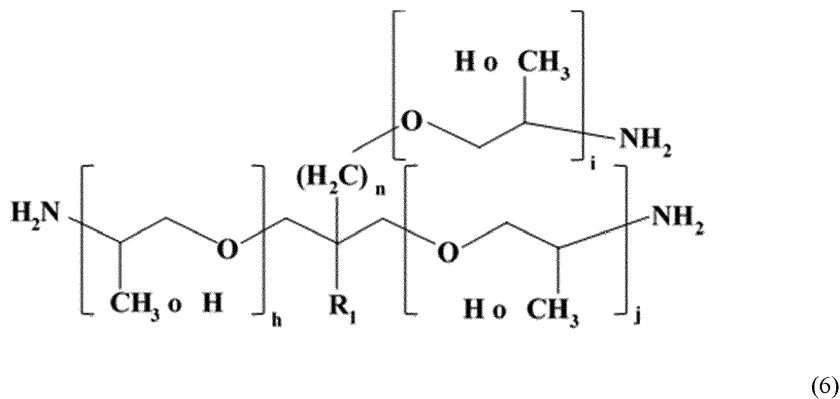


10

en la que g es un número entero de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3.

15 Las poliéter diaminas comercialmente disponibles incluyen las aminas JEFFAMINE® D, ED y EDR, incluyendo, pero sin limitarse a, las aminas JEFFAMINE® D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-20003, EDR-148 y EDR-176, disponibles de Huntsman Petrochemical LLC.

Según otro aspecto, el componente de curado incluye una poliéter triamina que tiene la fórmula (6):



20

en la que R₁ es hidrógeno, metilo o etilo,

n es un número entero de 0 ó 1, y

25

h, i y j son independientemente números enteros de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.

30 Las poliéter triaminas comercialmente disponibles incluyen las aminas JEFFAMINE® de la serie T, incluyendo, pero sin limitarse a, las aminas JEFFAMINE® T-403, T-3000 y T-5000, disponibles de Huntsman Petrochemical LLC.

30

En un aspecto particular, el componente de curado incluye la poliéter amina en una cantidad de al menos 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye la poliéter amina en una cantidad de al menos 60 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye la poliéter amina en una cantidad de al menos 70 partes en peso, o en una cantidad de al menos 80 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

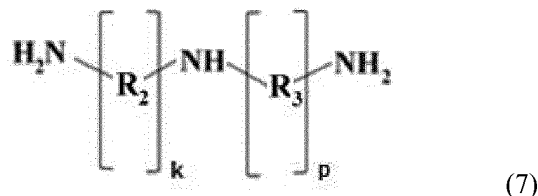
35

En un aspecto adicional, el componente de curado incluye la poliéter amina en una cantidad de más de 10 partes en peso a menos de 90 partes en peso, o una cantidad de más de 20 partes en peso a menos de 90 partes en peso, o una cantidad de más de 30 partes en peso a menos de 90 partes en peso, o una cantidad de más de 40 partes en peso a menos de 90 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En aún otro aspecto, el componente de curado incluye la poliéter amina en una cantidad de entre 55 partes en peso y aproximadamente 75 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

El componente de curado también puede incluir una segunda amina. Se excluyen las poliéter aminas de su inclusión como la segunda amina. Por consiguiente, en un aspecto, la segunda amina puede ser una poliamina alifática, incluyendo, pero sin limitarse a, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tributilentetramina, hexametilendiamina, dihexametilentriamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,2-butanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina y mezclas de las mismas.

En otro aspecto, la segunda amina puede ser una poliamina cicloalifática, incluyendo, pero sin limitarse a, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, metanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano y mezclas de los mismos.

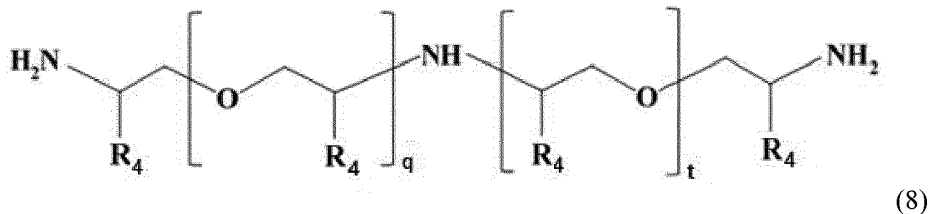
Según otro aspecto, la segunda amina puede ser una poliamina que tiene la fórmula (7):



en la que R₂ y R₃ son independientemente grupos alifáticos o cicloalifáticos, y

k y p son independientemente números enteros que oscilan entre 1 y 3.

Según otro aspecto, la segunda amina puede ser una poliamina que tiene la fórmula (8):



en la que R₄ es un hidrógeno, grupo metilo o etilo, y

q y t son independientemente números enteros de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10.

Según un aspecto, el componente de curado incluye la segunda amina en una cantidad de menos de aproximadamente 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En otro aspecto, el componente de curado incluye la segunda amina en una cantidad de menos de aproximadamente 25 partes en peso, e incluso menos de aproximadamente 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye la segunda amina en una cantidad de entre aproximadamente 10 partes en peso y aproximadamente 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye la segunda amina en una cantidad de entre aproximadamente 17,5 partes en peso y aproximadamente 27,5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

En una realización, la poliéter amina y la segunda amina están presentes en el componente de curado en una razón de desde 50:50 hasta 95:5, o desde 60:40 hasta 90:10, o desde 70:30 hasta 85:15, de la poliéter amina con respecto a la segunda amina.

El componente de curado también puede incluir un acelerante en una cantidad de más de 1 parte en peso, o más de 2 partes en peso, o más de 3 partes en peso, o más de 4 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del

componente curable.

En una realización, el componente de curado puede incluir un imidazol. En un aspecto particular, el imidazol es un compuesto que tiene un anillo de imidazol por molécula, tal como imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-metil-4-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-fenil-4-bencilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-isopropilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1')]-etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-etil-4-metilimidazolil-(1')]-etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-undecilimidazolil-(1')]-etil-s-triazina, aducto de 2-metilimidazolio-ácido isocianúrico, aducto de 2-fenilimidazolio-ácido isocianúrico, 1-aminoetil-2-metilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroxiimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxiimidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroxiimidazol, 1,2-dimetilimidazol y mezclas de los mismos.

En otro aspecto, el imidazol es un compuesto que contiene 2 o más anillos de imidazol por molécula que puede obtenerse deshidratando los compuestos de imidazol que contienen hidroximetilo anteriormente nombrados tales como 2-fenil-4,5-dihidroxiimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxiimidazol y 2-fenil-4-bencil-5-hidroxiimidazol; y condensándolos con formaldehído, por ejemplo, 4,4'-metilen-bis-(2-etil-5-metilimidazol).

Según la invención, el componente de curado comprende, como acelerante, una amina terciaria. La amina terciaria se selecciona de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, metildiciclohexilamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi-etil)bis(2-aminoetil)éter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas.

En otra realización, el acelerante es una amina terciaria seleccionada de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi-etil)bis(2-aminoetil)éter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas, y el componente de curado es un componente de curado que está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

Según un aspecto, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad de más de aproximadamente 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En otro aspecto, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad de más de aproximadamente 7,5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En aún otro aspecto, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad de más de aproximadamente 10 partes en peso, e incluso más de aproximadamente 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad menos de aproximadamente 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En un aspecto adicional, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad menos de aproximadamente 25 partes en peso, e incluso menos de aproximadamente 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

En aún un aspecto adicional, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad de más de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En otro aspecto, el componente de curado incluye el acelerante en una cantidad de aproximadamente 7,5 partes en peso a aproximadamente 25 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado. En todavía otro aspecto, el componente de curado incluye el imidazol en una cantidad de aproximadamente 10 partes en peso a aproximadamente 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del componente de curado.

En todavía otro aspecto, la composición curable de la presente divulgación puede contener opcionalmente uno o más de otros aditivos que son útiles para sus usos previstos. Por ejemplo, los aditivos opcionales útiles en la composición curable pueden incluir, pero no se limitan a, diluyentes (diglicidil éter de 1,4-butanodiol (BDDGE), diglicidil éter de 1,6 hexanodiol (HDDGE), diglicidil éter de cresol (CGE), alquil C₁₂₋₁₄ glicidil éter (AGE), triglicidil éter de trimetilolpropano (TMPTGE)), cargas inertes, fibras reforzadas, estabilizadores, tensioactivos, modificadores del flujo, pigmentos o tintes, agentes de liberación, agentes deslustradores, agentes desgasificantes, retardadores de la llama (por ejemplo, retardadores de la llama inorgánicos, retardadores de la llama halogenados y retardadores de la llama no halogenados tales como materiales que contienen fósforo), agentes endurecedores (por ejemplo, caucho de butadieno-acrilonitrilo líquido terminado con carboxilo (CTBN), caucho de butadieno-acrilonitrilo líquido terminado con grupos acrílicos (ATBN), caucho de butadieno-acrilonitrilo líquido terminado con grupos epoxi (ETBN), aductos de resina epoxídica líquida (LER) de elastómeros y cauchos de núcleo-cubierta preformados), iniciadores de curado, inhibidores de curado, agentes humectantes, adyuvantes de procesamiento, compuestos fluorescentes, estabilizadores de UV, antioxidantes, modificadores de impacto y mezclas de los mismos.

Cuando se incluyen fibras reforzadas en la composición curable, las fibras pueden tener forma continua, cortada y/o

tejida. Pueden usarse fibras conocidas o habituales, y pueden incluir, pero no se limitan a, una fibra de carbono (por ejemplo, una fibra de carbono a base de poliácridonitrilo (PAN), una fibra de carbono a base de brea y una fibra de carbono cultivada con vapor), una fibra de vidrio, una fibra de aramida, una fibra de boro, una fibra de grafito, una fibra de carburo de silicio, una fibra de polietileno de alta resistencia, una fibra de carburo de tungsteno, una fibra de poli-p-fenilenbenzoxazol (fibra de PBO) y mezclas de las mismas. Entre ellas, se prefieren una fibra de carbono, una fibra de vidrio y una fibra de aramida desde el punto de vista de las propiedades mecánicas (tales como la tenacidad). En particular, se prefiere una fibra de carbono.

Los ejemplos de la forma de la fibra pueden incluir, pero no se limitan a, las formas de un filamento (fibra continua), una cinta de filamentos continuos, un material unidireccional que incluye cintas de filamentos continuos alineadas de manera unidireccional, un material textil tejido y un material textil no tejido. Los ejemplos de tales materiales textiles tejidos de fibras incluyen materiales textiles lisos, materiales textiles asargados, materiales textiles satinados y láminas con puntadas que están tipificadas por materiales textiles no engarzados y se producen preparando una lámina que incluye haces de fibras alineados de manera unidireccional o una lámina que incluye tales haces de fibras laminados con ángulos de laminación variables, y realizando puntadas a la lámina con el fin de crear integridad del material textil.

Las concentraciones de las fibras reforzadas en la composición curable de la presente divulgación pueden variar desde aproximadamente 0,2 partes en peso hasta aproximadamente 95 partes en peso; o entre aproximadamente 0,2 partes en peso y aproximadamente 70 partes en peso e incluso todavía entre aproximadamente 0,2 partes en peso y aproximadamente 60 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición curable.

Formulación de la composición curable

La composición curable puede prepararse agitando y mezclando los componentes en un estado en el que los componentes se calientan si es necesario, sin particular limitación. La composición curable de la presente divulgación puede usarse como composición de tipo 1 envase usando los componentes previamente mezclados como tal. Además, la composición curable también puede usarse como composición de tipo múltiples envases (por ejemplo, de tipo 2 envases) obtenida mezclando dos o más componentes preparados por separado en una razón predeterminada antes de su uso. El método de agitación/mezclado no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse una unidad de agitación/mezclado conocida o habitual tal como una mezcladora (por ejemplo, un aparato de disolución o un homogeneizador), una amasadora, un rodillo, un molino de perlas o un aparato de agitación planetaria. La mezcla, después de agitar y mezclar, puede someterse a despumación a vacío.

En un aspecto, la composición curable de la presente divulgación se logra mezclando en un recipiente los componentes, que incluyen la resina epoxídica y el componente de curado, y luego dejando que los componentes se formen para dar una composición curable. No existe criticidad en cuanto al orden de mezcla, es decir, los componentes pueden mezclarse en cualquier orden para proporcionar la composición curable de la presente divulgación. También puede añadirse cualquiera de los aditivos opcionales anteriormente mencionados, por ejemplo, cargas o fibras de refuerzo, a la composición durante el mezclado o antes del mezclado para formar la composición curable.

En la composición curable, la razón del número de los equivalentes de hidrógenos de amina reactivos en el componente de curado con respecto al número de los equivalentes de epóxidos presentes en la composición curable (es decir, la "razón estequiométrica amina/epoxi" de la composición curable) es de desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 1,3, o desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 1, o incluso desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 0,9, o todavía incluso desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 0,85, y todavía incluso desde aproximadamente 0,6 hasta aproximadamente 0,8 y en algunos casos desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 0,75. En todavía otros aspectos, la razón en peso de resina epoxídica:componente de curado puede ser de al menos aproximadamente 1:1, y todavía incluso de al menos 1,2:1, e incluso todavía de al menos aproximadamente 1,5:1. En otros aspectos, la razón en peso de resina epoxídica:componente de curado puede ser de al menos aproximadamente 2:1, y todavía incluso de al menos 2,5:1, e incluso todavía de al menos aproximadamente 3:1.

Los componentes pueden mezclarse y dispersarse a una temperatura que permite la preparación de una composición curable eficaz que tiene una baja viscosidad para la aplicación deseada. La temperatura durante el mezclado de los componentes puede ser, en general, de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 100°C o desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 50°C.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un procedimiento para preparar un sustrato recubierto con resina. Las etapas de procedimiento incluyen poner en contacto un sustrato con la composición curable de la presente divulgación. Las composiciones de la presente divulgación pueden ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Los ejemplos de tales métodos de puesta en contacto incluyen, pero no se limitan a, inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por boquilla, recubrimiento por rodillo, procedimientos de infusión de resina, y poner en contacto el sustrato con un baño que contiene la composición curable. El sustrato puede ser, por ejemplo, plástico, vidrio, aleación, metal, cerámica,

madera, cemento, hormigón, caucho o material de fibra reforzada.

Según otro aspecto, la composición curable, una vez mezclada y puesta en contacto con cualquier sustrato adecuado, puede curarse según procedimientos típicos puestos en práctica por la industria para formar un producto curado. Los procedimientos típicos de curado incluyen desde curado a temperatura ambiental hasta curado a temperatura elevada usando energía térmica, radiación o una combinación de fuentes de energía. La composición curable puede curarse en una etapa o en múltiples etapas, tal como curado gradual A, B a menudo puesto en práctica en las industrias de materiales compuestos. O, la composición curable puede curarse posteriormente usando una temperatura o fuente de energía diferente después del ciclo de curado inicial.

Por consiguiente, la presente divulgación también proporciona un artículo curado obtenido poniendo en contacto cualquier sustrato adecuado con la composición curable y curando la composición curable usando energía térmica, radiación o una combinación de fuentes de energía. En un aspecto, el curado puede lograrse térmicamente aplicando calor a la composición curable a una temperatura de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 230°C, o desde aproximadamente 60° C hasta aproximadamente 110°C, durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 8 horas, o desde aproximadamente 30 minutos hasta aproximadamente 4 horas. Opcionalmente, las formas moldeadas del artículo curado pueden curarse posteriormente de manera adicional a una temperatura de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 12 horas a vacío. Esto produce de manera deseable un artículo homogéneo, sin huecos y completamente curado.

Además, la composición curable de la presente divulgación puede usarse en métodos para unir uno o más sustratos entre sí poniendo en contacto una o más superficies de sustratos similares o distintos que van a unirse con la composición curable en condiciones suficientes para curar la composición curable. Tales condiciones son aquellas generalmente usadas en procedimientos conocidos actuales puestos en práctica por un experto en la técnica, y pueden incluir la aplicación de presión y/o calor.

En un aspecto alternativo, curando la composición curable de la presente divulgación, puede obtenerse un artículo compuesto mediante técnicas bien conocidas en la industria, por ejemplo, mediante pultrusión, infusión, moldeo, encapsulación o recubrimiento. Por tanto, la composición curable de la presente divulgación puede usarse en métodos para fabricar artículos compuestos, tales como piezas coladas, preimpregnados, láminas de unión, laminados y laminados revestidos de láminas metálicas. Las propiedades de los artículos compuestos pueden ajustarse para determinadas aplicaciones mediante la adición de fibras reforzadas.

Por tanto, en otro aspecto, se proporciona un procedimiento para producir un artículo compuesto que incluye las etapas de: (i) proporcionar una capa o un haz de fibras reforzadas; (ii) proporcionar la composición curable; (iii) poner en contacto las fibras reforzadas con la composición curable para recubrir y/o impregnar las fibras reforzadas; y (iv) curar las fibras reforzadas recubiertas y/o impregnadas a una temperatura de al menos aproximadamente 60°C, o de al menos aproximadamente 120°C, o incluso todavía de al menos aproximadamente 195°C.

El recubrimiento y/o la impregnación pueden verse afectados o bien por un método en húmedo o bien por un método de fusión en caliente. En el método en húmedo, la composición curable se disuelve en primer lugar en un disolvente para reducir la viscosidad, después de lo cual se efectúa el recubrimiento y/o la impregnación de las fibras reforzadas y se elimina el disolvente por evaporación usando un horno o similar. En el método de fusión en caliente, el recubrimiento y/o la impregnación pueden efectuarse recubriendo y/o impregnando directamente las fibras reforzadas con la composición curable que se ha calentado para reducir su viscosidad, o alternativamente, puede producirse en primer lugar una película recubierta de la composición curable sobre un papel antiadhesivo o similar, y colocarse la película sobre uno o ambos lados de las fibras reforzadas y aplicarse calor y presión para efectuar el recubrimiento y/o la impregnación de la composición.

Según otro aspecto, se proporciona un método para producir un artículo compuesto en un sistema de RTM. El procedimiento incluye las etapas de: a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras reforzadas en un molde; b) inyectar la composición curable en el molde, c) permitir que la composición curable impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada con resina a una temperatura de al menos aproximadamente 60°C, o de al menos aproximadamente 120°C, o incluso de al menos aproximadamente 195°C, durante un periodo de tiempo para producir un artículo compuesto al menos parcialmente curado; y e) opcionalmente someter el artículo sólido compuesto parcialmente a operaciones de curado posterior a una temperatura de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 250°C.

En un aspecto alternativo, la presente divulgación proporciona un método para formar un artículo compuesto en un sistema de VaRTM. El procedimiento incluye las etapas de a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras reforzadas en un molde; b) inyectar la composición curable en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que la composición curable impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada con resina a una temperatura de al menos aproximadamente 60°C, o de al menos aproximadamente 120°C, o incluso de al menos aproximadamente 195°C, durante un periodo de tiempo para producir un artículo compuesto al menos parcialmente curado; y e) opcionalmente someter el artículo

compuesto al menos parcialmente curado a operaciones de curado posterior a una temperatura de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 250°C.

El artículo curado y los artículos compuestos de la presente divulgación pueden usarse en diversas aplicaciones, por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales, donde pueden emplearse como materiales estructurales primarios de aeronaves (alas principales, cola, viga de suelo, etc.), materiales estructurales secundarios (dispositivo hipersustentador, alerón, aleta, carenado, moldura interior, etc.), carcasas de motores de cohetes, materiales estructurales para satélites artificiales, y similares. Además, pueden emplearse como materiales estructurales para cuerpos móviles tales como coches, barcos y vagones de ferrocarril, ejes de transmisión, celdas de combustible, muelles de placa, palas de turbinas eólicas, recipientes de presión, volantes, rodillos de fabricación de papel, ingeniería civil y materiales de construcción (materiales para techos, cables, barras de refuerzo, materiales de readaptación) y similares. Los artículos curados y artículos compuestos de la presente divulgación también pueden usarse como material constituyente para un tanque de alta presión tal como un tanque de hidrógeno y un tanque de gas natural licuado (GNL), por ejemplo.

En otro aspecto, la composición curable se usa para producir palas de turbinas eólicas en una moldura. La moldura puede revestirse con un material reforzado con fibras o no, y/o también pueden añadirse adicionalmente materiales reforzados con fibras a la composición curable. Los materiales reforzados con fibras pueden ser materiales textiles tejidos, materiales textiles dispuestos de manera uniaxial y multiaxial, materiales textiles no tejidos y fibras cortas de los siguientes materiales de fibra: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de PE (Dyneema) y fibras de basalto.

Las palas de turbinas eólicas se producen preferiblemente mediante un procedimiento en el que se proporciona un molde correspondiente, se introduce la composición curable en este molde y se cura la composición curable completamente sólo cuando el molde se ha llenado por completo. La composición curable se introduce en el molde correspondiente en la mayoría de las realizaciones por medio de tecnología de infusión. En este caso, se aplica vacío a la moldura. Este vacío arrastra la composición curable al molde mediante succión a temperaturas por debajo de la temperatura de curado inicial, y por tanto la viscosidad durante la operación de llenado permanece prácticamente sin cambios y se llenan todas las regiones de la moldura antes del curado completo. A esto le sigue el curado completo de la composición curable en la moldura a una temperatura de al menos 60°C, por ejemplo de entre 60°C-150°C.

Ejemplos

Para los ejemplos de referencia 1a-1f, 2a-2f y 3a-3f, se combinó una mezcla de poliéter amina JEFFAMINE® D-230 e isoforondiamina en una razón en peso de 70/30 y luego se añadió a una resina epoxídica (resina MGS™ RIMR 235 de Hexion) seguido de la adición de diversas cantidades de imidazol (véase la tabla 1 a continuación).

Tabla 1.

	Resina epoxídica (gramos)	D230/IPDA (70/30) (gramos)	Imidazol (gramos)	Imidazol/amina
1				
1a	25,00	8,501	0,000	0,00
1b	25,00	8,501	0,425	0,05
1c	25,00	8,501	0,850	0,10
1d	25,00	8,501	1,275	0,15
1e	25,00	8,501	1,700	0,20
1f	25,00	8,501	2,550	0,30
2				
2a	25,00	7,483	0,000	0,00
2b	25,00	7,483	0,374	0,05
2c	25,00	7,483	0,748	0,10
2d	25,00	7,483	1,122	0,15
2e	25,00	7,483	1,497	0,20
2f	25,00	7,483	2,245	0,30
3				
3a	25,00	6,509	0,000	0,00
3b	25,00	6,509	0,325	0,05

3c	25,00	6,509	0,651	0,10
3d	25,00	6,509	0,976	0,15
3e	25,00	6,509	1,302	0,20
3f	25,00	6,509	1,953	0,30

Luego se midieron las temperaturas de transición vítrea mediante DSC, y los resultados se muestran a continuación en la tabla 2:

5 Tabla 2

1	1a (°C)	1b (°C)	1c (°C)	1d (°C)	1e (°C)	1f (°C)
Tg, curada a 70°C durante 6 horas	77	79	81	75	68	64
Tg, curada a 80°C durante 6 horas	81	87	83	74	71	57
2	2a (°C)	2b (°C)	2c (°C)	2d (°C)	2e	2f
Tg, curada a 70°C durante 6 horas	73	84	83	83	-	-
Tg, curada a 80°C durante 6 horas	83	93	89	82	-	-
3	3a (°C)	3b (°C)	3c (°C)	3d (°C)	3e (°C)	3f(°C)
Tg, curada a 70°C durante 6 horas	65	86	89	90	-	-
Tg, curada a 80°C durante 6 horas	69	91	97	93	-	-

También se midieron los perfiles de curado mediante un reómetro, y los resultados se muestran en las figuras 1, 2 y 3.

10 Se prepararon ejemplos adicionales (ilustrados en las tablas 3 y 4) combinando una mezcla de poliéter amina JEFFAMINE® D-230 (disponible de Huntsman Corp. o filiales de la misma) e isoforondiamina en razones en peso de 70/30 u 85/15, que luego se añadieron a una resina epoxídica (resina MGS™ RIMR 235 de Hexion) seguido de la adición de diversas cantidades de una amina terciaria seleccionada de N-metilmorfolina (“NMM”) (ejemplo de referencia), N-etilmorfolina (“NEM”), N-butilmorfolina (“NBM”), metoxietilmorfolina (“MEM”), 2,2'-dimorfolinodietil éter (“DMDEE”) y N,N'-dimorfolinoetano (“DMORE”). Se preparó una muestra comparativa que no tenía ninguna amina terciaria. En las tablas 3 y 4 se proporcionan los detalles para los ejemplos.

20 Los datos de los perfiles de curado isotérmico se enumeran en la tabla 3 para cada ejemplo que comprende una razón en peso de 70/30 de poliéter amina JEFFAMINE® D-230 e isoforondiamina y en la tabla 4 para cada ejemplo que comprende una razón en peso de 85/15 de poliéter amina JEFFAMINE® D-230 e isoforondiamina. Se obtuvieron los datos de los perfiles de curado isotérmico usando un reómetro AR 2000ex de TA Instruments a 40°C. Tal como se usa en las tablas 3-5, el término “phr” significa partes por 100 partes de resina epoxídica.

25 Tabla 3

Ej.	Resina epoxídica (gramos)	Razón estequiométrica amina/epoxi	D230/IPDA (70/30) (gramos)	Amina terciaria	Cantidad de amina terciaria (phr)	Tiempo hasta alcanzar 10000 mPa.s a 40°C (minutos)
Comp.	100	0,76:1	26	-	-	174
4	100	0,76:1	26	NMM	2,6	195
5	100	0,76:1	26	NEM	2,6	187
6	100	0,76:1	26	DMDEE	2,6	192
7	100	0,76:1	26	DMDEE	5,2	217

Tabla 4

Ejemplo	Resina epoxídica (gramos)	Razón estequiométrica amina/epoxi	D230/IPDA (85/15) (gramos)	Amina terciaria	Cantidad de amina terciaria (phr)	Tiempo hasta alcanzar 10000 mPa.s a 40°C (minutos)
8	100	0,74:1	26	NMM	2,6	251
9	100	0,74:1	26	NEM	2,6	236
10	100	0,74:1	26	NBM	2,6	255
11	100	0,74:1	26	MEM	2,6	277
12	100	0,74:1	26	DMDEE	2,6	254
13	100	0,74:1	26	DMORE	2,6	270

Tal como puede observarse en las tablas 3 y 4, el uso de aminas terciarias específicas ralentiza realmente el sistema (es decir, aumenta el tiempo abierto) disminuyendo la acumulación de viscosidad en el sistema de resina. En la figura 4 se representa la temperatura de transición vítrea para los ejemplos 8-11 en función de la estructura química. Tal como puede observarse en la figura 4, cuanto más voluminoso es el grupo sustituido unido al átomo de nitrógeno, más baja es la Tg obtenida.

Se prepararon ejemplos adicionales combinando una mezcla de poliéter amina JEFFAMINE® D-230 e isoforesidamina en diversas razones en peso, que luego se añadieron a una resina epoxídica que comprendía resina epoxídica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y un diluyente reactivo que contiene grupos glicidilo seguido de la adición de tetrametilguanidina ("TMG") o dimorfolinodietil éter ("DMDEE"). Se prepararon ejemplos comparativos adicionales sin TMG ni DMDEE. En la tabla 5 se proporcionan los detalles para los ejemplos.

Para la mayoría de los ejemplos, se midió el perfil de viscosidad isotérmica usando un reómetro AR 2000ex a 30°C, y en la tabla 5 se proporciona el tiempo que tardó en alcanzar 1000 mPa.s y 10.000 mPa.s.

Tabla 5

Ej.	Resina epoxídica (gramos)	D230/IPDA (razón) y (gramos)	Razón estequiométrica amina/epoxi	Amina terciaria (phr)	Tg, piezas coladas curadas horneadas 6 h a 70°C	Viscosidad de la mezcla inicial (mPa.s)	Tiempo hasta alcanzar 1000 mPa.s (min)	Tiempo hasta alcanzar 10000 mPa.s (min)
14 (comp.)	100	70/30 y 32	1:1	-	83,5	310	141	279
15 (comp.)	100	78/22 y 36	1:1	-	80	218	183	329
16 (comp.)	100	82/18 y 34	1:1	-	79,5	223	197	346
17 (comp.)	100	85/15 y 35	1:1	-	78,5	-	-	-
18 (comp.)	100	78/22 y 32,4	0,9:1	-	79,5	249	162	314
19 (comp.)	100	78/22 y 28,8	0,8:1	-	73,5	309	166	324

ES 2 901 226 T3

20 (comp.)	100	85/15 y 31,5	0,9:1	-	72	236	201	375
21 (comp.)	100	85/15 y 28	0,8:1	-	64	275	177	-
22 (comp.)	100	78/22 y 32,4	0,9:1	TMG (0,5)	83	280	188	353
23 (comp.)	100	78/22 y 32,4	0,9:1	TMG (1,0)	82	235	169	330
24 (comp.)	100	78/22 y 32,4	0,9:1	TMG (1,5)	83,5	197	171	315
25	100	78/22 y 36	1:1	DMDEE (0,5)	79	241	201	363
26	100	78/22 y 34,2	0,95:1	DMDEE (0,5)	81,5	257	195	355
27	100	78/22 y 34,2	0,95:1	DMDEE (1,0)	79,5	267	201	365
28	100	82/18 y 32,3	0,95:1	DMDEE (1,0)	74	250	197	362
29	100	82/18 y 32,3	0,95:1	DMDEE (0,5)	73	275	195	363

La tabla 6 demuestra las propiedades mecánicas para los productos curados de las composiciones curables de los ejemplos 15, 27, 16 y 29 expuestos en la tabla 5. Se produjeron los productos curados calentando las composiciones curables a 70°C durante 6 horas. Se midieron las propiedades mecánicas usando una máquina de ensayos Zwick según las normas ISO/ASTM. Se midió la dureza usando un medidor de dureza digital con escala de durómetro Shore D y un procedimiento convencional.

5

Tabla 6

Ej.	Módulo de tracción (Gpa)	Resistencia a la tracción, final (MPa)	Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)	% de alargamiento a la rotura	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de flexión (Gpa)	Shore D (dureza) 1-10 segundos
15 (comp.)	3,3	73,9	57,8	5,2	121	3,1	85,5
27	3,2	73,1	56,6	5,3	119	3,1	85,8
16 (comp.)	3,2	72,2	53,8	5,6	118	3,1	86,1
28	3,3	73,6	58,7	5,3	121	3,1	86,4

10

Las tablas 5 y 6 demuestran que las composiciones que comprenden DMDEE tienen un tiempo abierto aumentado en comparación con composiciones similares que no tienen acelerante ni TMG, sin embargo, las composiciones curadas resultantes de las composiciones curables que comprenden DMDEE no muestran propiedades mecánicas disminuidas en comparación con composiciones curadas similares que comprenden, por ejemplo, TMG.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende: (i) una resina epoxídica; y (ii) un componente de curado que comprende una poliéter amina y una amina terciaria seleccionada de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, metildiciclohexilamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiéter)bis(2-aminoéter)éter, bis-(2-dimetilaminoéter)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas.

5
2. Composición curable según la reivindicación 1, en la que el componente de curado comprende además un imidazol.

10
3. Composición curable según la reivindicación 1, en la que la amina terciaria se selecciona de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiéter)bis(2-aminoéter)éter, bis-(2-dimetilaminoéter)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas, y en la que la composición curable está sustancialmente libre de un carbonato cíclico, guanidina y derivados de la misma, y una amina aromática.

15
4. Composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente de curado comprende además una segunda amina.

20
5. Composición curable según la reivindicación 4, en la que la segunda amina es poliamina cicloalifática.

25
6. Procedimiento para producir una composición curable que comprende:

30

 - mezclar en un recipiente una resina epoxídica y un componente de curado una poliéter amina y una amina terciaria seleccionada de N-etilmorfolina, isopropilmorfolina, N-butilmorfolina, metoxietilmorfolina, hidroxietilmorfolina, 2,2'-dimorfolinodietil éter, N,N'-dimorfolinoetano, metildietanolamina, metildiciclohexilamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiéter)bis(2-aminoéter)éter, bis-(2-dimetilaminoéter)éter, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, y combinaciones de las mismas; y
 - permitir que la resina epoxídica y el componente de curado se formen para dar una composición curable.
7. Procedimiento para preparar un artículo curado que comprende poner en contacto un sustrato con la composición curable según la reivindicación 1 y curar el sustrato recubierto para formar el artículo curado.

35
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el sustrato comprende uno de plástico, vidrio, aleación, metal, cerámica, madera, cemento, hormigón, caucho o material de fibra de refuerzo.

40
9. Procedimiento para producir un artículo compuesto que incluye las etapas de: (i) proporcionar una capa o un haz de fibras de refuerzo; (ii) proporcionar la composición curable según la reivindicación 1; (iii) poner en contacto las fibras de refuerzo con la composición curable para recubrir y/o impregnar las fibras de refuerzo; y (iv) curar las fibras de refuerzo recubiertas y/o impregnadas a una temperatura de al menos aproximadamente 60°C.

45
10. Artículo compuesto producido según el procedimiento según la reivindicación 9.

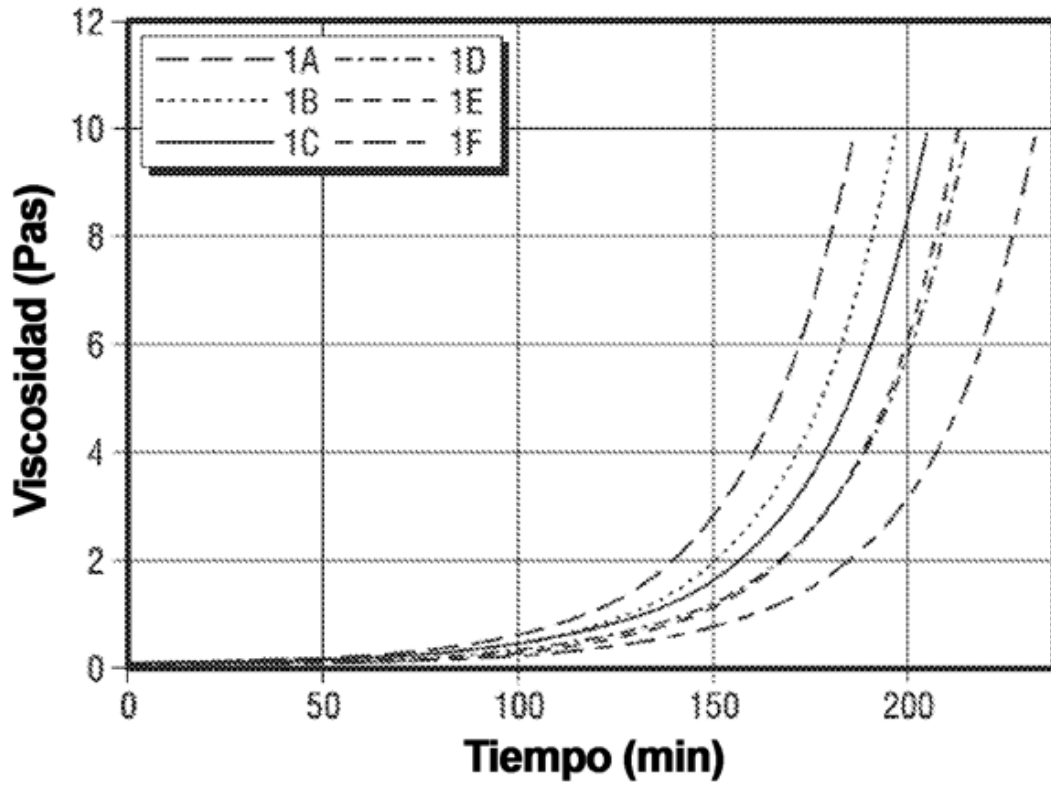


FIG. 1

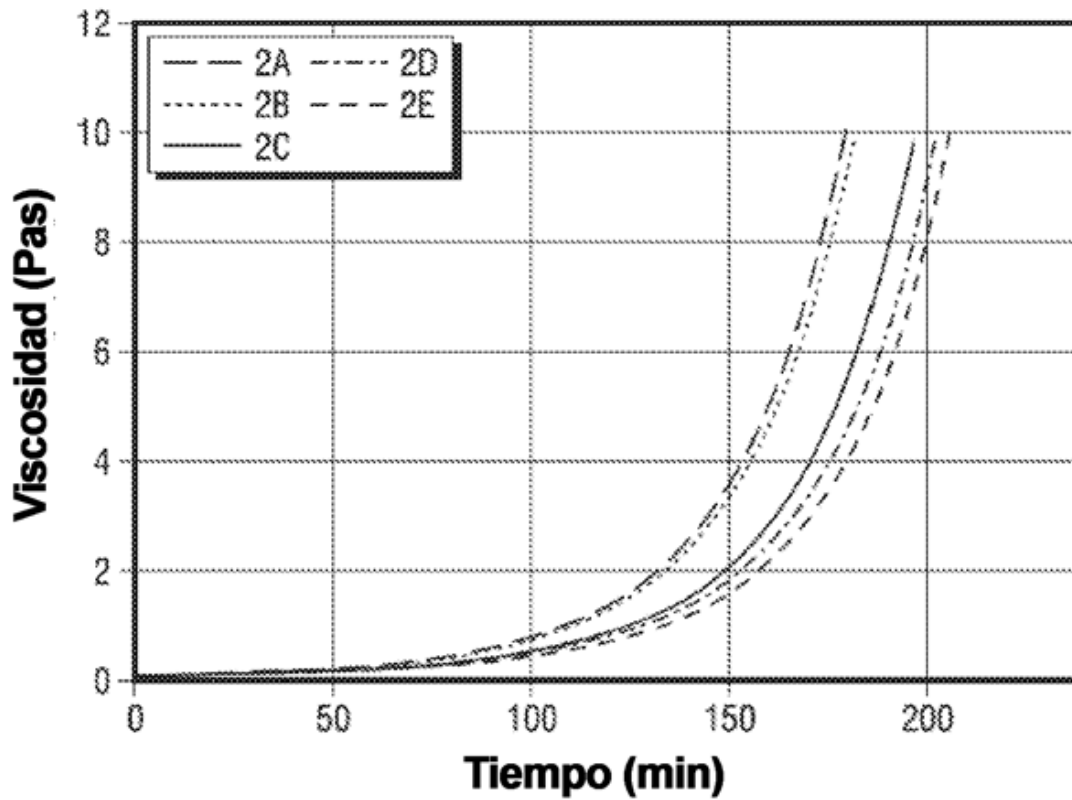


FIG. 2

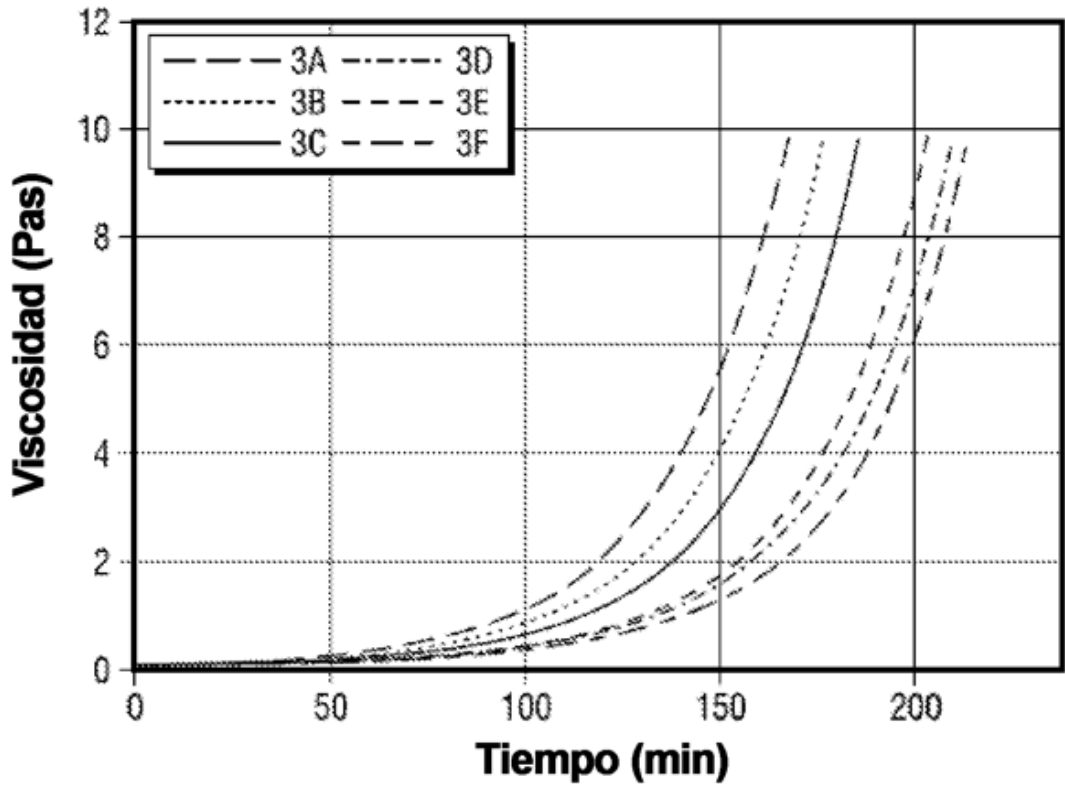


FIG. 3

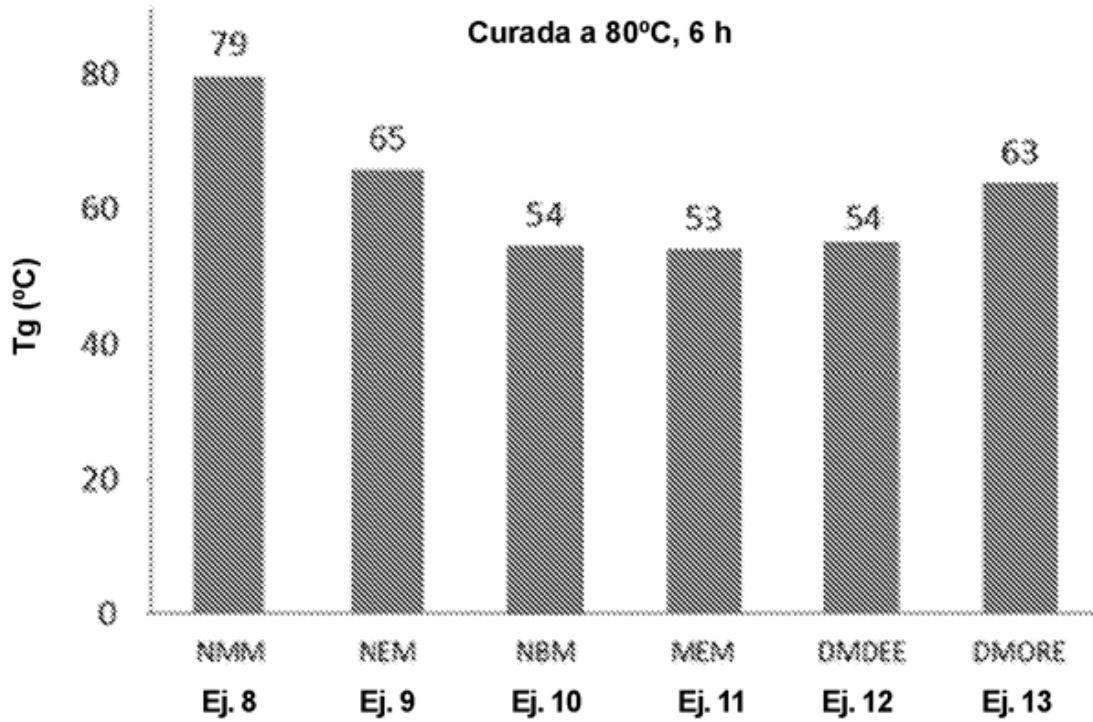


FIG. 4