

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2009.07.17	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) Prioridade(s): 2008.07.22 EP 08160857 2009.07.08 WO PCT/EP2009/058701	(72) Inventor(es): MICHAEL HENNINGSSEN DE GREGOR DAUN DE LARS WITTENBECHER DE DIETER FLICK DE JOERG-PETER GEISLER DE
(43) Data de publicação do pedido: 2011.04.13	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT
(45) Data e BPI da concessão: 2011.12.21 008/2012	

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS COM MISTURAS DE AMINAS COM DERIVADOS DE GUANIDINA**

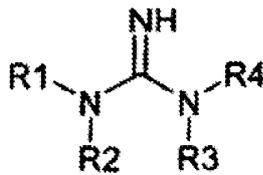
(57) Resumo:

O OBJETO DA PRESENTE INVENÇÃO É RELATIVO A UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS, UTILIZANDO-SE, PARA O ENDURECIMENTO DO MOLDE, UMA COMBINAÇÃO CONTENDO UMA OU MAIS RESINAS EPOXI E UMA MISTURA, E UTILIZANDO-SE, NA MISTURA, O COMPONENTE ENDURECEDOR A) ENTRE 0,3 E 0,9 EQUIVALENTE DE AMINA POR EQUIVALENTE DE EPÓXIDO DA RESINA EPOXI UTILIZADA, E SENDO O COMPONENTE ENDURECEDOR B) UM COMPOSTO COM A FÓRMULA I.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS COM MISTURAS DE AMINAS COM DERIVADOS DE GUANIDINA"

O objeto da presente invenção é relativo a um processo para a produção de corpos moldados, utilizando-se, para o endurecimento do molde, uma combinação contendo uma ou mais resinas epoxi e uma mistura, e utilizando-se, na mistura, o componente endurecedor a) entre 0,3 e 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada, e sendo o componente endurecedor b) um composto com a Fórmula I.



(I)

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS COM MISTURAS DE AMINAS COM DERIVADOS DE GUANIDINA"

O objeto da presente invenção é relativo a um processo para a produção de corpos moldados, utilizando-se, para o endurecimento do molde, uma combinação contendo uma ou mais resinas epoxi e uma mistura, e utilizando-se, na mistura, o componente endurecedor a) entre 0,3 e 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada, e sendo o componente endurecedor b) um composto com a Fórmula I.

O endurecimento com aminas de resinas epoxi é aplicado nas mais diversas áreas. Assim, utiliza-se o endurecimento com aminas das resinas epoxi em colas, com vista ao endurecimento de resinas de fundição em moldes especiais, assim como para vedar superfícies e componentes a ser protegidos das condições ambientais. Uma grande área de aplicação especial do endurecimento com aminas de resinas epoxi é a produção de plásticos reforçados com fibras. Os plásticos reforçados com fibras são utilizados como materiais para veículos automóveis, aviões, navios e barcos, para artigos de desporto e pás de rotores de aerogeradores. A produção de componentes de grandes dimensões coloca exigências especiais aos endurecedores ou à mistura endurecedora, dado que, durante o tempo de processamento, a viscosidade não deve sofrer um aumento tal que leve a uma insuficiente molhagem das fibras ou então a que o molde não seja enchido na totalidade, antes de a resina epoxi deixar de poder ser processada. Ao mesmo tempo, o tempo de ciclo (processamento e endurecimento) não deverá ser afetado negativamente. Por conseguinte, existe

uma grande necessidade de misturas capazes de controlar e ajustar de forma precisa o endurecimento da resina epoxi em todos os sistemas.

H. Klein descreve, *in* "Huntsman Amine Overview", Huntsman, June 19, 2007, Beijing Epoxy Conference, ser possível em geral utilizar diaminas e polieteteraminas primárias e secundárias no endurecimento de resinas epoxi. No entanto, não se descreve um processo para a produção de corpos moldados, empregando-se uma combinação em cuja mistura se utilize o componente endurecedor a) de 0,3 a 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada, e em que o componente endurecedor b) seja um composto com a Fórmula I.

B. Burton, D. Alexander, H. Klein, A. Garibay Vasquez e C. Henkee descrevem, no folheto do produto "Epoxy formulations using Jeffamine Polyetheramines", Huntsman, April 21, 2005, a utilização estoquiométrica de polieteteraminas ou de mistura de polieteteraminas e de outras diaminas, como a isofofonadiamina (IPDA) como uma forma particular do endurecimento com aminas de resinas epoxi. Trata-se neste caso de sistemas de bicomponentes, nos quais se adiciona a amina ou a mistura de aminas diretamente antes do endurecimento da resina epoxi e em quantidades contendo tantas funções amina ativas na mistura de aminas como funções epoxi ativas nos epóxidos.

Nas formulações endurecedoras de polieteteraminas e IPDA, a última leva por um lado a uma maior velocidade do endurecimento e, por outro, observa-se maiores temperaturas de transição vítrea nas resinas endurecidas, o que leva a uma maior resistência à temperatura por parte dos produtos endurecidos, o que se pretende em algumas aplicações, como

no caso, por exemplo, da produção de pás de rotores, do que no caso de um endurecimento a uma temperatura equiparável com uma polieteramina pura.

Em comparação com o endurecimento de resinas epoxi através de polieteraminas, a adição de IPDA também leva contudo, a par de a uma maior temperatura de transição vítrea das resinas endurecidas, a um endurecimento mais rápido, o que está relacionado com um rápido aumento da viscosidade. Deste modo, reduz-se o tempo em que a combinação de resina epoxi e de endurecedor/mistura endurecedora ainda é processável. A desvantagem destes sistemas de misturas endurecedoras é, por conseguinte, não se conseguir possivelmente produzir componentes de grandes dimensões, como pás de rotores, por o processo de infusão ficar incompleto devido ao desenvolvimento da viscosidade.

A velocidade do endurecimento estequiométrico de resinas epoxi com aminas também pode ser aumentada, ao adicionar-se aminas terciárias à combinação, que funcionem como aceleradores. Esta adição leva igualmente, na maior parte das vezes, a um aumento mais rápido da viscosidade à temperatura ambiente e a prazos de aplicação mais curtos. O conceito de prazo de aplicação ou também tempo de gelificação consiste num parâmetro usualmente utilizado para comparar a reatividade de diferentes combinações de endurecedores/resinas e/ou misturas de endurecedores/resinas. A medição do prazo de aplicação/tempo de gelificação (T_0) é descrita de acordo com a norma ASTM D 2471-99 e é um método para a caracterização da reatividade de sistemas laminados por meio de uma medição da temperatura. Consoante a utilização, verificaram-se desvios dos parâmetros aí descritos (quantidade, condições de ensaio e método de medição), que

levam a um prazo de aplicação A (ToA) e a um prazo de aplicação B (ToB).

Neste caso, determina-se o prazo de aplicação A (ToA) como se segue:

Deita-se 100 g da combinação, contendo resina epoxi e endurecedor ou mistura endurecedora, num recipiente (usualmente um bécher de cartão). Imerge-se um sensor de temperatura nesta combinação, o qual mede a temperatura em determinados intervalos de tempo e faz o seu registo. Logo que esta combinação esteja solidificada, acaba a medição e determina-se o tempo até se atingir a temperatura máxima. No caso de a reatividade de uma combinação ser demasiado baixa, realizar-se-á esta medição a uma temperatura elevada. A par do prazo de aplicação, é sempre necessário indicar a temperatura de ensaio.

Determina-se o prazo de aplicação B (ToB) como se segue:

Deita-se 5 g da combinação contendo resina epoxi e endurecedor/mistura endurecedora num frasco de penicilina de 5 mL, a uma certa temperatura de ensaio (não adiabática). Mexe-se na combinação uma punção de ensaio redonda (\varnothing 11,8 mm) para dentro e para fora (1 mm/s). Quando se atinge uma resistência correspondente (cerca de 5 kPa), o cronómetro desliga-se.

Como exemplos destes aceleradores acima descritos, refere-se trietanolamina, benzildimetilamina, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol e tetrametilguanidina no US-A 4,948,700 coluna 10. A adequação em princípio das tetraalquilguanidinas e penta-alquilguanidinas como endurecedores de misturas de resinas epoxi encontra-se descrita no US 3,308,094. A utilização da tetrametilguanidina como amina terciária com uma atividade

catalítica muito reduzida também é referida no US-A 6,743,375 na coluna 19. O US-A 6,743,375 instrui contudo o especialista que a tetrametilguanidina é um acelerador relativamente lento. No entanto, não é feita a descrição de um processo para a produção de corpos moldados, utilizando-se uma combinação em cuja mistura se utiliza o componente endurecedor a) de 0,3 a 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada.

Recorre-se ao endurecimento de epóxidos com aminas no caso, entre outros, das tecnologias de infusão. Neste caso, mistura-se resina diepoxi e poliepoxi com aminas e polieteramias mesmo antes da operação de enchimento na combinação, aspira-se a combinação a temperaturas de 20°C - 50°C para o respetivo molde e, depois, faz-se reagir a temperaturas do molde de 55°C - 90°C, ocorrendo assim o endurecimento da combinação. Neste caso, a velocidade de todo o processo depende da duração da etapa de enchimento, da infusão propriamente dita e da duração do endurecimento. A operação de enchimento pode ser tanto mais rápida, quanto menor for a viscosidade da combinação. A redução da viscosidade de uma determinada combinação pode ocorrer através do aumento da temperatura durante a operação de enchimento, ficando esta em princípio mais rápida. O aumento da temperatura durante a operação de enchimento para reduzir a viscosidade é contudo apenas conveniente no caso de aminas pouco reativas, como, por exemplo, as polieteramias. A desvantagem da utilização unicamente de aminas pouco reativas, como, por exemplo, polieteramias, é a lenta reação deste componente com a resina epoxi, pelo que a operação de endurecimento é lenta. A duração do endurecimento pode ser encurtada através da utilização de aminas particularmente reativas, como, por exemplo, a IPDA. No caso da presença destas aminas reativas, é necessário em

todo o caso que a infusão ocorra a temperaturas baixas, visto que a viscosidade de uma mistura de polieteramina e IPDA aumenta de tal forma rapidamente a temperaturas > 40°C, que deixa de ser possível garantir uma impregnação total das esteiras de fibras.

No caso da utilização das tecnologias de infusão como a tecnologia "Vacuum assisted resin transfer molding" (VARTM) na produção de componentes de grandes dimensões, poderá ser necessário um grande prazo de aplicação da combinação contendo resinas epoxi e amins de várias horas à temperatura ambiente, de modo a garantir uma boa operação de enchimento. Este longo prazo de aplicação pode ser atingido através da utilização de polieteraminas pouco reativas, como descritas no WO-A 2004/020506, páginas 14 - 17. A utilização exclusiva de endurecedores ativos como a IPDA não é conhecida do estado da técnica para a tecnologia de infusão em componentes de grandes dimensões. A desvantagem da utilização exclusiva de polieteraminas pouco reativas na tecnologia de infusão reside nos tempos de endurecimento excessivamente longos a alta temperatura, que impedem um aumento da produtividade e requerem ao mesmo tempo um maior dispêndio de energia.

Ocorre portanto uma melhoria do processo de infusão com combinações contendo resinas epoxi e amins, se a viscosidade da combinação durante a operação de enchimento for baixa, ou se a operação de enchimento poder ocorrer, através de um maior prazo de aplicação da combinação melhorada, a temperaturas mais altas e, com isso, com uma menor viscosidade, do que no caso das combinações conhecidas até à data de resinas epoxi, polieteraminas e IPDA.

O objetivo de um processo melhorado para a produção de corpos moldados deste tipo seria mostrar, a temperaturas, por exemplo, de 60°C ou mais, uma velocidade de endurecimento equiparável ou superior relativamente ao estado da técnica. Estes processos seriam muito adequados precisamente ao fabrico de componentes de grandes dimensões, dado que, no caso de uma velocidade de endurecimento equiparável ou mais curta, ocorreria um aumento do tempo de processamento à temperatura ambiente ou seria possível o processamento a temperaturas mais elevadas, sem que ocorresse um endurecimento precoce da combinação e, com isso, seria possível um endurecimento completo e uniforme.

O GB-A 2005-246390 e o JP-A 2005/067209 descrevem uma folha de resina poliolefínica, contendo, a par de camadas de poliolefina, também uma camada de fibras têxteis, sendo as camadas de poliolefina compostas por diferentes misturas poliolefínicas e partículas não inflamáveis. Cola-se as partículas não inflamáveis recorrendo a resinas endurecíveis sobre as camadas poliolefínicas. Em nenhuma das duas referências de literatura, se mencionou componentes endurecedores ou uma mistura de aminas com uma funcionalidade ≥ 2 e um segundo componente endurecedor, correspondendo à Fórmula I, nem se revelou as respetivas relações de mistura. O GB-A 2005-246390 e o JP-A 2005/067209 não descrevem, além disso, ser possível conduzir um processo no qual existe uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e que se encontram nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação comparativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo ao mesmo tempo que a viscosidade da combinação durante o processamento ainda

permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

O EP-A 1358997 descreve um processo para a produção de pneus de automóveis, em que não se emprega epóxidos para o endurecimento dos pneus. No entanto, não se revela a utilização de um derivado de guanidina na presença de outros componentes endurecedores amina com uma funcionalidade ≥ 2 para uma resina epoxi. Além disso, o EP-A 1358997 também não revela ser possível controlar um processo no qual exista uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação relativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo que ao mesmo tempo a viscosidade da combinação durante o processamento ainda permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

O WO-A 03/045801 descreve um recipiente de plástico, que, entre outros, também contém uma resina epoxi, que pode ser endurecida com endurecedores. Dentre os endurecedores referidos no WO-A03/045801, também se refere, entre outros, aminas primárias e secundárias, mas também derivados de guanidina como TMG ou dicianodiamina. Além disso, esta publicação descreve que a relação de equivalentes de epóxido para equivalentes termoendurecíveis deverá ser de 0,9 : 1 a 2 : 1. Contudo, não se revela a utilização de uma mistura dos componentes endurecedores a) e b) com um teor de derivados de guanidina de 5 a 55% em peso, em relação à mistura. Além disso, o WO-A 03/045801 não descreve ser possível controlar um processo no qual exista uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e

nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação relativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo que ao mesmo tempo a viscosidade da combinação durante o processamento ainda permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

O WO-A 03/002667 descreve uma mistura endurecível, contendo, entre outros, resinas epoxi. Além disso, o WO-A 03/002667 descreve a utilização de endurecedores em que se refere também aminas com uma funcionalidade ≥ 2 e derivados de guanidina com a Fórmula I, assim como misturas destes endurecedores. Contudo, o WO-A 03/002667 não descreve a utilização dos componentes endurecedores a) e b) e as respectivas relações entre eles. Além disso, o WO-A 03/002667 não descreve ser possível controlar um processo no qual exista uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação relativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo que ao mesmo tempo a viscosidade da combinação durante o processamento ainda permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

O GB-A 2003-213909 e o JP-A 2002/240205 descrevem, assim como o GB-A 2005-246390 e o JP-A 2005/067209, uma folha de resina poliolefínica, contendo, além de camadas de poliolefina, também uma camada de fibras têxteis, consistindo as camadas de poliolefina em diferentes misturas de poliolefinas e partículas não inflamáveis. Cola-se as partículas não inflamáveis recorrendo a resinas

endurecíveis sobre as camadas poliolefínicas. Nenhum dos documentos descreve a utilização de uma combinação dos dois componentes endurecedores a) e b), nem as respectivas relações de quantidade entre eles. Além disso, também não se descreve no GB-A 2003-213909 e no JP-A 2002/240205 ser possível controlar um processo no qual exista uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação relativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo que ao mesmo tempo a viscosidade da combinação durante o processamento ainda permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

O WO-A 02/070623 descreve a produção de uma película polimérica de flúor, que apresenta uma cola num dos lados da película. Esta cola deverá ser uma cola termoendurecível contendo resinas epoxi. Estas resinas epoxi contêm ainda componentes endurecedores, referindo-se também, entre outros, polieteraminas e derivados de guanidina com a Fórmula I. No entanto, não se revela uma mistura endurecedora dos componentes endurecedores a) e b) com um teor de derivados de guanidina compreendido entre 5 e 55% em peso, em relação à mistura. Além disso, o WO-A 02/070623 não descreve ser possível controlar um processo no qual exista uma combinação contendo os componentes endurecedores a) e b) e nas relações de quantidade entre eles descritas, de modo a aumentar a velocidade de endurecimento (prazo de aplicação) da combinação relativamente aos sistemas endurecedores do estado da técnica, mas conseguindo que ao mesmo tempo a viscosidade da combinação durante o processamento ainda permita o enchimento de um molde e, eventualmente, a impregnação do material fibroso existente.

Por conseguinte, a presente invenção tem por objetivo arranjar um processo para a produção de corpos moldados, que permita aumentar a velocidade de endurecimento das resinas epoxi e/ou dos sistemas de resinas epoxi, sem aumentar ao mesmo tempo a viscosidade da mistura de resinas epoxi ao ponto de deixar de ser possível um endurecimento completo e uniforme.

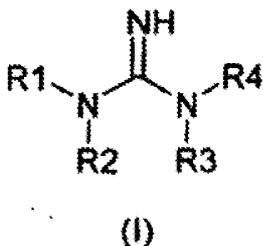
Este objetivo é atingido por meio de um processo para a produção de corpos moldados, compreendendo as seguintes etapas

- I) preparação de um molde,
- II) colocação de uma combinação, contendo uma ou mais resinas epoxi e uma mistura, no molde de acordo com a Etapa I),
- III) endurecimento do material contido no molde,

caracterizado por a mistura da Etapa II) conter um componente endurecedor b) e 0,3 a 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada na combinação da Etapa II) de um componente endurecedor a), em que

o componente endurecedor a) contém uma ou mais aminas com uma funcionalidade ≥ 2 , e em que pelo menos uma amina, na mistura estequiométrica com a resina epoxi em 100 g de preparação à temperatura ambiente, leva a um tempo de endurecimento inferior a 24 h, e em que

o componente endurecedor b) contém pelo menos um composto com a Fórmula I



em que R1 a R3, R5 e R6 significam, independentemente uns dos outros, um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e hidrogénio, e R4 é selecionado do grupo de um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e um grupo -C(NH)NR5R6.

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por o molde na Etapa I) e/ou a combinação na Etapa II) conter material reforçante, indo a combinação da Etapa II) penetrar no material reforçante e/ou se misturar com o mesmo.

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por o componente endurecedor a) ser selecionado do grupo de amins com uma funcionalidade ≥ 2 .

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por o componente endurecedor a) conter pelo menos dois componentes endurecedores a1) e a2), sendo o componente endurecedor a1) selecionado do grupo das polieteraminas com uma funcionalidade ≥ 2 e o componente endurecedor a2) ser selecionado do grupo de outras amins com uma funcionalidade ≥ 2 .

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por os radicais R1 a R3, R5 e R6 dos compostos com a Fórmula I serem selecionados, independentemente uns dos outros, do grupo composto por hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo, e R4 ser selecionado do

grupo composto por metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo e um grupo - C(NH)NR₅R₆.

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por o componente endurecedor b) ser, em relação ao teor em peso da mistura da Etapa II), de 5 a 55% em peso.

Com vantagem, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por a mistura da combinação da Etapa II) conter

como componente endurecedor a1) uma polieteramina com uma funcionalidade ≥ 2 , selecionada do grupo composto por 3,6-dioxa-1,8-octanodiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,7-dioxa-1,10-decanodiamina, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina, polieteramina à base de trietilenoglicol com uma massa molecular média de 148, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um etilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 176, polieteramina bifuncional primária à base de óxido de propileno com uma massa molecular média de 4.000, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 2.003, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina bifuncional primária,

produzida pela aminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática produzida pela aminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, polieteramina à base de pentaeritrito e óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 2.000, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais com uma massa molecular média de 403, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 5.000, e uma polieteramina com

uma massa molecular média de 400, produzida pela aminação de poliTHF, que apresenta uma massa molecular média de 250,

como componente endurecedor a2) outra amina com uma funcionalidade ≥ 2 , selecionada do grupo composto por 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 1,2-diaminociclo-hexano, 1,2-propanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano, 1,3-propanodiamina, 1-metil-2,4-diaminociclo-hexano, 2,2'-oxibis-(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclo-hexilmetano, 4,4'-metilenodianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilenotriamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina, isoforonodiamina, mentenodiamina, xililenodiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentanodiamina, norbornanodiamina, octanometilenodiamina, piperazina, 4,8-diaminotriciclo-[5.2.1.0]-decano, tolilenodiamina, trietilenotetramina, trimetil-hexametilenodiamina e

como componente endurecedor b) 5 a 55% em peso do composto com a Fórmula I, em relação à mistura,

sendo a relação de a1) para a2) de 0,1 a 10 para 1.

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por utilizar, como componente endurecedor a1), uma polieteramina com uma funcionalidade ≥ 2 , que é selecionada do grupo composto por polieteramina bifuncional primária, que se produz através da aminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno,

com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, polietetriamina à base de um álcool pelo menos trivalente, enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática, produzida através da aaminação de álcoois bloqueados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida através da reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aaminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, e polieteramina à base de óxido de propileno e glicerina com uma massa molecular média de 5.000.

Em termos vantajosos, o processo de acordo com a invenção é caracterizado por conter, como componente endurecedor a1), uma polieteramina selecionada do grupo composto por Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400, Polyetheramin T 403 e Polyetheramin T 5000 e, como componente endurecedor a2), outra amina selecionada do grupo composto por isoforonadiazina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano e trietilenotetramina e, como componente endurecedor b), tetrametilguanidina.

As combinações de acordo com a invenção contêm pelo menos uma e/ou mais resinas epoxi e uma mistura de um componente endurecedor a) e de um componente endurecedor b). Neste caso, as resinas epoxi e/ou as misturas de resinas epoxi a ser utilizadas contêm preferencialmente resinas epoxi selecionadas do grupo composto por éter bisfenol-A-bisglicídílico (DGEBA), éter bisfenol-F-bisglicídílico, éter bisfenol-S-bisglicídílico (DGEBS), tetraglicidilmetilenodianilinas (TGMDA), epoxi novolacas (os produtos de reação de epicloridrina e resinas fenólicas (novolaca)) e resinas epoxi cicloalifáticas, como 3,4-epoxiciclo-hexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetilo e éster de diglicidilo do ácido hexa-hidroftálico.

Além disso, as resinas epoxi podem ainda conter outros diluentes reativos. Estes são selecionados do grupo composto por éter 1,4-butanodiolbisglicídílico, éter 1,6-hexanodiolbisglicídílico, neodecanoato de glicidilo, versatato de glicidilo, éter 2-etil-hexilglicídílico, éter C₈-C₁₀-alquilglicídílico, éter C₁₂-C₁₄-alquilglicídílico, éter p-terc.-butilglicídílico, éter butilglicídílico, éter nonilfenilglicídílico, éter p-terc.-butilfenilglicídílico, éter fenilglicídílico, éter o-cresilglicídílico, éter polioxipropilenoglicoldiglicídílico, éter trimetilolpropanotriglicídílico (TMP), éter glicerinotriglicídílico e triglicidilpara-aminofenol (TGPAP).

Em conformidade com o estado da técnica, utiliza-se no endurecimento das resinas epoxi uma quantidade praticamente estoquiométrica (consoante a resina epoxi, 0,9 - 1,1 equivalente do endurecedor/equivalente de resina epoxi). No entanto, caso se utilize a mistura de acordo com a invenção no endurecimento de resinas epoxi, é preferível que se adicione menos 10 a 60% de mol, com particular preferência

20 a 40% de mol, da mistura de acordo com a invenção à resina epoxi, do que o necessário para a transformação dos grupos epoxi ativos em funções amina da mistura. É particularmente preferido quando se adiciona no total 0,3 a 0,9 equivalente de amina, de preferência 0,4 a 0,7 equivalente de amina, por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada, de componentes endurecedores a1) e a2) à mistura, de modo a conseguir um aumento do prazo de aplicação e um endurecimento equiparável ou melhor da resina epoxi relativamente às misturas pertencentes ao estado da técnica. No caso da combinação de acordo com a invenção, o teor do componente endurecedor a) é de 0,3 a 0,9, preferencialmente de 0,4 a 0,7 equivalente de amina, por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada.

Na produção da combinação de acordo com a invenção e no processo de acordo com a invenção, mistura-se a mistura com a resina epoxi a temperaturas abaixo da temperatura do endurecimento inicial do componente endurecedor a). A temperatura de endurecimento inicial é a temperatura à qual, numa mistura de vários componentes endurecedores com uma funcionalidade ≥ 2 , o primeiro componente endurecedor reage com a resina epoxi. É possível determinar esta temperatura com uma DSC de acordo com a DIN 53765 como T_{RO}^E .

O componente endurecedor a) na combinação de acordo com a invenção, assim como para o processo de acordo com a invenção, contém neste caso uma ou mais aminas com uma funcionalidade ≥ 2 , em que pelo menos uma amina leva, com uma mistura estoquiométrica com a resina epoxi em 100 g de preparação à temperatura ambiente, a um tempo de endurecimento inferior a 24 h.

As aminas com uma funcionalidade ≥ 2 do componente endurecedor a) são todas as aminas conhecidas do especialista com uma funcionalidade ≥ 2 . Preferencialmente, estas são selecionadas do grupo composto por 3,6-dioxa-1,8-octanodiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,7-dioxa-1,10-decanodiamina, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina, polieteramina à base de trietilenoglicol com uma massa molecular média de 148, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um etilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 176, polieteramina bifuncional primária à base de óxido de propileno com uma massa molecular média de 4.000, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 2.003, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoglicol) e polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoglicol) e polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 1.400, polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática, produzida pela aaminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular

média de 219, polieteramina à base de pentaeritrato e óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 2.000, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais com uma massa molecular média de 5.000, polieteramina com uma massa molecular média de 400, produzida pela aminação de poliTHF, que apresenta uma massa molecular média de 250, 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 1,2-diaminociclohexano, 1,2-propanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 1,3-propanodiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 2,2'-oxibis-(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclo-hexilmetano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilenotriamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina, isofoconodiamina, mentenodiamina, xililenodiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentanodiamina, norbornanodiamina, octanometilenodiamina, piperazina, 4,8-diaminotriciclo-[5.2.1.0]-decano, tolilenodiamina, trietilenotetramina e trimetil-hexametilenodiamina.

Com particular preferência, o componente endurecedor a) contém pelo menos dois componentes endurecedores a1) e a2), contendo os dois uma amina com uma funcionalidade ≥ 2 . Com total preferência, o componente endurecedor a1) contém uma

polieteramina e o componente endurecedor a2) outra amina com uma funcionalidade ≥ 2 .

As poliaminas, em cuja cadeia está contido oxigénio, são denominadas polieteraminas. É possível utilizar as polieteraminas com uma funcionalidade ≥ 2 na combinação de acordo com a invenção e no processo de acordo com a invenção como componente endurecedor a), e na mistura de acordo com a invenção como componente endurecedor a1). Podem ser produzidas à base, entre outros, de óxidos de alquileno, tais como óxido de etileno, de propileno, de butileno ou de pentileno, poliTHF ou 1,4-butanodiol e respetivamente amoníaco, e apresentam distribuições do peso molecular. Os óxidos de alquileno utilizados poderão ser iguais ou diferentes por molécula. As polieteraminas do tipo D, ED e EDR são diaminas (tipo D), representando ED as diaminas à base de polietilenoglicol (PEG) e EDR as diaminas reativas à base de PEG. Os tipos T são um triol enxertado com óxido(s) de alquileno, que tem nas três terminações um grupo amina, respetivamente. XTJ é utilizado para os produtos ainda previstos para ensaio. Os números depois do código de letras, à exceção do caso dos produtos XTJ, na denominação das polieteraminas, indica a massa molecular da polieteramina.

As polieteraminas utilizadas na mistura de acordo com a invenção, na combinação de acordo com a invenção e no processo de acordo com a invenção apresentam uma funcionalidade ≥ 2 .

Os exemplos típicos de polieteraminas do componente endurecedor a1) são selecionados do grupo de polieteramina bifuncional primária, à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional

primária à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 400, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 2.000, polieteramina bifuncional primária à base de óxido de propileno, com uma massa molecular média de 4.000, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 5.000. Estes compostos também são produtos vendidos pela BASF (Polyetheramine) e pela Huntsman (Jeffamine) e podem ser obtidos no mercado com os seguintes nomes de marca:

Polyetheramine D 230/Jeffamine® D 230:

contém polieteteramina à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 230.

Polyetheramine D 400/Jeffamine® XTJ 582:

contém polieteteramina bifuncional primária, à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 400.

Polyetheramine D 2000/Jeffamine® D2000/Jeffamine® XTJ 578:

contém polieteteramina alifática, bifuncional primária, à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 2.000.

Polyetheramine D 4000:

contém polieteteraminas à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 4.000.

Polyetheramine T 403/Jeffamine® T 403:

contém polieteteramina produzida pela reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403.

Polyetheramine T 5000/Jeffamine® T 5000:

contém polieteteramina produzida pela reação de óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 5.000.

Jeffamine® ED-600/Jeffamine® XTJ 501:

contém uma polieteteramina alifática, composta por um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno e apresentando uma massa molecular média de 600.

Jeffamine® ED-900:

contém uma polieteramina alifática, composta por um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno e apresentando uma massa molecular média de 900.

Jeffamine® ED-2003:

contém uma polieteramina alifática, composta por um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno e apresentando uma massa molecular média de 2.000.

Jeffamine® HK-511:

contém uma polieteramina primária bifuncional, produzida pela aminação de um dietilenoglicol bloqueado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220.

Jeffamine® XTJ-542:

contém uma polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000.

Jeffamine® XTJ-548:

contém uma polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900.

Jeffamine® XTJ-559:

contém copolímeros de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400.

Jeffamine® XTJ-566:

contém polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400.

Jeffamine® XTJ-568:

contém uma polieteramina alifática, produzida pela aminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219.

Jeffamine® XTJ-616:

contém uma polieteramina à base de pentaeritrato e óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600.

Jeffamine® EDR-148:

contém uma polieteramina à base de trietilenoglicol, com uma massa molecular média de 148.

Jeffamine® EDR-176:

contém uma polieteramina bifuncional primária, produzida pela aminação de um etilenoglicol bloqueado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 176.

PolyTHF-Amin 350:

contém uma polieteramina produzida pela aminação de poliTHF com uma massa molecular média de 250. A poliTHF-amina obtida desse modo tem um peso molecular médio de 400.

As polieteraminas do componente endurecedor a1) são preferencialmente selecionadas do grupo de polieteramina bifuncional primária, produzida pela aminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à

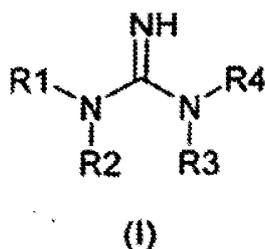
base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática, produzida através da aminação de álcoois bloqueados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida através da reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403 e polieteramina à base de óxido de propileno e glicerina, com uma massa molecular média de 5.000. É dada total preferência, como polieteramina, a uma polieteramina à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 230, como, por exemplo, Polyetheramine D 230 ou Jeffamine® D230.

Como componente endurecedor a2), seleciona-se outras aminas com uma funcionalidade ≥ 2 , selecionadas do grupo composto por 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminodecanos, 1,2-diaminociclo-hexano, 1,2-propanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano, 1,3-propanodiamina, 1-metil-2,4-diaminociclo-hexano, 2,2'-oxibis-(etilaminas), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclo-hexilmetano, 4,4'-metilenodianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilenotriamina, etilenodiamina, hexametenodiamina, isofoconodiamina, mentenodiamina, xililenodiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentanodiamina, norbornanodiamina,

octanometilenodiamina, piperazina 4,8-diaminotriciclo-[5.2.1.0]-decano, tolilenodiamina, trietilenotetramina, trimetil-hexametilenodiamina.

A mistura de acordo com a invenção, a combinação de acordo com a invenção e o processo de acordo com a invenção também podem conter aceleradores. Estes são selecionados do grupo de imidazóis substituídos, tais como 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2,4-etilmetilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-cianoetilimidazol, imidazolinas, como 2-fenilimidazolina, aminas terciárias como N,N-dimetilbenzilamina, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol (DMP 30), bisfenol-A, bisfenol-F, nonilfenol, p-terc.-butilfenol, resinas fenólicas do tipo novolaca, ácido salicílico, ácido p-toluenossulfônico, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undeceno-7 (DBU), S-triazina (Lupragen N 600), éter bis-(2-dimetilaminoetílico) (Lupragen N 206), pentametildietilenotriamina (Lupragen N 301), trimetilaminoetiletanolamina (Lupragen N 400), tetrametil-1,6-hexanodiamina (Lupragen N 500), aminoetilmorfolina, aminopropilmorfolina, aminoetiletilenourea, cetiminas como Epi-Kure 3502 (um produto de reação de etilenodiamina com metilisobutilcetona), uronas como 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilureia (monurona), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (diurona), 3-fenil-1,1-dimetilureia (fenurona), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilureia (clorotolorona), tolil-2,4-bis-N,N-dimetilcarbamida (Amicure UR2T), dicianodiamida (DICY), bases de Mannich ou aminas secundárias, como as dialquilaminas, como, por exemplo, di-(2-etil-hexil)-amina, dibutilamina, dipropilamina, ditridecilamina, N,N'-di-isopropilisofoconadiazina (Jefflink® XTJ-584), N,N'-di-isobutil-4,4'-diaminodicyclo-hexilmetano (Clearlink 1000), N-(hidroxi-etil)-anilina, di-(2-metoxietil)-amina.

A par do componente endurecedor a) ou a1) e a2), a mistura de acordo com a invenção, a combinação de acordo com a invenção e o processo de acordo com a invenção ainda contém um componente endurecedor b) com a Fórmula I



Os radicais R1 a R3, R5 e R6 com a Fórmula I no componente endurecedor b) da mistura de acordo com a invenção, da combinação de acordo com a invenção e do processo de acordo com a invenção são selecionados, independentemente uns dos outros, do grupo de um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e hidrogênio. Radical orgânico é todos os radicais hidrocarboneto saturados, insaturados, cíclicos ou acíclicos que não tenham heteroátomos. Com particular preferência, o radical orgânico apresenta 1 a 10 átomos de C.

Relativamente ao radical orgânico, que é insaturado ou cíclico, é de se fazer referência a grupos aromáticos. Os radicais hidrocarboneto aromáticos preferidos são selecionados do grupo composto por grupos fenilo, benzilo, xileno, o-tolilo, um grupo fenilo substituído por um ou mais grupos alquilo C₂ a C₄ e grupo benzilo. Os radicais hidrocarboneto aromáticos particularmente preferidos são os grupos fenilo.

Seleciona-se os radicais hidrocarboneto alifáticos do grupo dos radicais hidrocarboneto cíclicos e acíclicos. Prefere-

se os radicais hidrocarboneto alifáticos acíclicos. Neste caso, é possível empregar, como radicais hidrocarboneto, preferencialmente os com átomos C₁ a C₁₀, com particular preferência átomos C₁ a C₄.

Com total preferência, os radicais para R1 a R3, R5 e R6 são selecionados do grupo composto por radicais metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo e o-tolilo. Em particular totalmente preferidos para os radicais R1 a R3, R5 e R6 são os radicais hidrocarboneto alifáticos selecionados do grupo composto pelo grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo ou sec.-butilo. Em particular totalmente preferidos são os grupos metilo, etilo, n-propilo e n-butilo.

R4 é selecionado, para a mistura de acordo com a invenção, para a combinação de acordo com a invenção e também para o processo de acordo com a invenção independentemente de R1 a R3, R5 e R6, do grupo de um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e um grupo -C(NH)NR₅R₆. Com particular preferência, R4 é selecionado do grupo composto pelos radicais metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo e o-tolilo. Em particular totalmente preferidos são os radicais metilo, etilo, n-propilo, n-butilo e o-tolilo.

Numa forma de execução particularmente preferida, R1 a R4 são, independentemente uns dos outros, hidrocarbonetos alifáticos orgânicos, selecionados do grupo composto por radicais metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e sec.-butilo. Em particular totalmente preferidos são os grupos metilo, etilo, n-propilo e n-butilo.

Em particular com total preferência, o composto com a Fórmula I é tetrametilguanidina.

O teor do composto com a Fórmula I na combinação de acordo com a invenção e no processo de acordo com a invenção encontra-se entre 0,5 e 25% em peso, em relação à quantidade utilizada de resina epoxi.

O teor da Fórmula I na mistura de acordo com a invenção encontra-se entre 5 e 55% em peso, preferencialmente entre 5 e 30% em peso, com especial preferência entre 10 e 25% em peso, em relação à quantidade da mistura.

As misturas de acordo com a invenção preferidas e também as combinações de acordo com a invenção são aquelas contendo também, a par de tetrametilguanidina, ainda polieteraminas selecionadas do grupo de 3,6-dioxa-1,8-octanodiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,7-dioxa-1,10-decanodiamina, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 2.000, como, por exemplo, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® XTJ-578 e Polyetheramine D 2000, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, como, por exemplo, Jeffamine® D-230 e Polyetheramine D 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, como, por exemplo, Jeffamine® D-400, Jeffamine® XTJ-582 e Polyetheramine D 400, polieteramina bifuncional primária à base de óxido de propileno, com uma massa molecular média de 4.000, como, por exemplo, Jeffamine® D-4000, polieteramina bifuncional primária, produzida através da aminação de um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular

média de 2.003, como, por exemplo, Jeffamine® ED-2003, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, como, por exemplo, Jeffamine® ED-900, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 2.000, como, por exemplo, Jeffamine® ED-2003, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, como, por exemplo, Jeffamine® ED-600 e Jeffamine® XTJ 501, polieteramina primária bifuncional, produzida através da aminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, como, por exemplo, Jeffamine® HK-511, polieteramina trifuncional primária, produzida através da reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, como, por exemplo, Jeffamine® T-403 e Polyetheramine T 403, polieteramina trifuncional primária, produzida através da reação com óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 5.000, como, por exemplo, Jeffamine® T-5000 e Polyetheramine T 5000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-542, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-548, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-559, polietertriamina alifática à base de um

álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-566, polieteteramina alifática, produzida através de aminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-568, polieteteramina à base de pentaeritrato e óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-616, polieteteramina à base de trietilenoglicol, com uma massa molecular média de 148, como, por exemplo, Jeffamine® EDR 148, polieteteramina bifuncional primária, produzida através de aminação de um etilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 176, como, por exemplo, Jeffamine® EDR 176 e uma polieteteramina com uma massa molecular média de 400, produzida através da aminação de poliTHF, apresentando uma massa molecular média de 250, como, por exemplo, PolyTHF Amin 350.

As misturas de acordo com a invenção particularmente preferidas e também as combinações de acordo com a invenção são, por um lado, aquelas contendo, a par de tetrametilguanidina e polieteteraminas selecionadas do grupo de polieteteramina bifuncional primária, à base de polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 230, como, por exemplo, Jeffamine® D-230 e Polyetheramine D 230, polieteteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, como, por exemplo, Jeffamine® D-400, Jeffamine® XTJ-582 e Polyetheramine D 400, polieteteramina bifuncional primária, produzida através da aminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, como, por exemplo, Jeffamine® HK-511, polieteteramina trifuncional primária, produzida através da reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida

de uma aaminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, como, por exemplo, Jeffamine® T-403 e Polyetheramine T 403, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, como, por exemplo, Jeffamine® ED-900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-542, polieteramina à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol com uma massa molecular média de 1.900, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-548, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-559, polietertriamina alifática à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-566, polieteramina alifática, produzida através da aaminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, como, por exemplo, Jeffamine® XTJ-568, também ainda uma diamina selecionada do grupo de isofofonadiazina, 1,2-diaminociclo-hexano, 1-metil-2,4-diaminociclo-hexano e 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano. Uma mistura de acordo com a invenção totalmente preferida é a que contém a tetrametilguanidina, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, como, por exemplo, Jeffamine® D-230 e Polyetheramine D 230 e isofofonadiazina.

Numa mistura de acordo com a invenção e numa combinação de acordo com a invenção preferida, em que se emprega, a par do composto com a Fórmula I, uma polieteramina e outra amina com uma funcionalidade ≥ 2 , a polieteramina é, em

relação à demais amina, de 0,1 a 10 para 1, preferencialmente de 1,5 a 10 para 1, com especial preferência de 2,0 a 5,0 para 1. Numa mistura de acordo com a invenção totalmente preferida e numa combinação em particular totalmente preferida, onde estão presentes tetrametilguanidina, Polyetheramin D230/Jeffamine® D230 e isofofonadiamina, a relação de mistura preferida de Polyetheramin D230/Jeffamine® D230 para isofofonadiamina é de 2,2 a 2,6 para 1, com particular preferência de 2,3 a 2,5 para 1.

Mistura-se a mistura de acordo com a invenção através de métodos mecânicos conhecidos do especialista dos diferentes componentes, a temperaturas inferiores a 160°C, preferencialmente de 5 a 30°C.

Caso se utilize a mistura de acordo com a invenção no endurecimento de resinas epoxi, a velocidade do endurecimento é equiparável ou melhor do que os sistemas de endurecimento do estado da técnica.

A par da utilização da mistura de acordo com a invenção na tecnologia de infusão, como, por exemplo, *resin infusion*, *resin transfer molding* (RTM), *vacuum assisted resin transfer molding* (VARTM), descritas no US 3,379,591, também se pode utilizar as misturas de acordo com a invenção e as combinações de acordo com a invenção noutras tecnologias, com vista ao endurecimento das resinas epoxi, que requerem um suficiente tempo de processamento a temperaturas de 15 - 45°C, em combinação com um rápido endurecimento a temperaturas mais elevadas. Estas tecnologias são selecionadas do grupo de enrolamento, pultrusão, *hand-lay-up* (aplicação por contacto) e Prepreg (pré-impregnação), como descritas no US 3,379,591 e no US 5,470,517. No

processo de *hand-lay-up*, molha-se um material fibroso de forma manual ou mecânica com resina epoxi e depois coloca-se estas esteiras num molde e, em caso de se utilizar várias camadas, faz-se a sua consolidação com cilindros ou equipamentos semelhantes. O endurecimento ocorre com frequência num saco de vácuo, dado que desse modo o material é consolidado e é possível ajustar um teor preciso de resina epoxi.

Outro objeto da presente invenção é a resina epoxi endurecida, que pode ser obtida através do endurecimento da combinação de acordo com a invenção ou através do endurecimento de um resina epoxi ou de uma mistura de resina epoxi com a mistura de acordo com a invenção. Neste sentido, as combinações de acordo com a invenção são deitadas em moldes especiais ou aplicadas sobre superfícies, e são levadas ao endurecimento através de um aumento da temperatura. Nas combinações destinadas à aplicação sobre superfícies, poderão ainda estar presentes outras substâncias de carga nas combinações. Estas substâncias de carga são selecionadas do grupo de tixotrópicos (ácidos silícicos pirogénicos hidrófilos e hidrófobos), estabilizadores de UV (óxidos à nanoescala, como dióxido de titânio e óxido de zinco), agentes ignífugos (polifosfatos e fósforo), silicatos e carbonatos para melhorar as propriedades mecânicas. Os moldes utilizados, nos quais se deita as combinações de acordo com a invenção, poderão conter material reforçado com fibras ou então elementos que deverão ser protegidos de efeitos ambientais, como humidade, oxigénio, grãos de pó e outros materiais ou efeitos agressivos.

As resinas epoxi endurecidas preferidas são aquelas endurecidas na forma de uma peça moldada. Estas peças

moldadas são selecionadas do grupo das peças moldadas para veículos automóveis, aviões, navios, barcos, artigos desportivos e pás de aerogeradores. É dada particular preferência às peças moldadas para as pás de rotores de aerogeradores.

Estas peças moldadas podem ser concebidas tanto com como sem um material reforçante fibroso e/ou, à combinação de acordo com a invenção e/ou à mistura de acordo com a invenção, é ainda possível adicionar material reforçante fibroso. Os materiais reforçantes fibrosos podem assim ser tecidos, tecidos não-tecidos uniaxiais e multiaxiais, telas não trançadas e fibras curtas dos seguintes materiais fibrosos: fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de PE (Dyneema) e fibras de basalto. No caso de componentes de grandes dimensões, reforçados com fibras, os componentes estão preferencialmente concebidos com o material reforçante fibroso. É dada particular preferência a não tecidos uniaxiais e multiaxiais de fibras de vidro. As partes exteriores das pás dos aerogeradores são preferencialmente concebidas com não tecidos de fibras de vidro.

Produz-se os corpos moldados preferencialmente pelo processo de acordo com a invenção, preparando-se um respetivo molde, colocando-se neste molde a combinação de acordo com a invenção e, só depois de um enchimento completo do molde, se dá o seu endurecimento completo. No processo de acordo com a invenção, aplica-se a combinação de acordo com a invenção, que pode conter a mistura de acordo com a invenção, preferencialmente através da tecnologia de infusão, no respetivo molde. Neste caso, aplica-se vácuo à peça moldada. Este vácuo aspira a combinação contendo resina epoxi e a mistura de acordo com

a invenção, a temperaturas abaixo da temperatura de endurecimento inicial, para dentro do molde, pelo que a viscosidade permanece praticamente inalterada durante a operação de enchimento e todas as áreas da peça moldada são preenchidas pela combinação, antes de ocorrer o seu endurecimento total. Em seguida, ocorre o endurecimento total da combinação no corpo moldado. Com vista ao endurecimento total, é possível aplicar outras fontes de calor a partir do exterior.

Também é possível utilizar a mistura de acordo com a invenção na presença de resinas epoxi como cola estrutural de materiais compostos uns com os outros e também com outros materiais, tais como metais e betão. Neste caso, é possível combinar a mistura de acordo com a invenção ou a combinação de acordo com a invenção com tipos de fibras, como as fibras curtas de vidro, e substâncias de carga como os tixotrópicos (ácidos silícicos pirogênicos hidrófilos e hidrófobos), estabilizadores de UV (óxidos à nanoescala, como dióxido de titânio e óxido de zinco), agentes ignífugos (polifosfatos e fósforo), silicatos e carbonatos. Comparativamente ao estado da técnica, as colas estruturais combinam um longo tempo de processamento com tempos curtos de endurecimento sob as condições de endurecimento acima referidas.

Exemplos

Como estado da técnica, empregou-se um sistema de resina de infusão disponível no mercado, que é utilizado há anos na produção de pás de rotores de aerogeradores.

A resina (Epikote Resin MGS RIM 135 da Hexion) contém éter bis-fenol-A-diglicídico e éter 1,6-hexanodioldiglicídico.

O endurecedor (Epikure Curing Agent MGS RIMH 1366 da Hexion) contém éter alquílico-amina, aminoetilpiperazina, isofoforonadiamina, álcool benzílico e nonilfenol.

A combinação utilizada nas experiências que se seguem tem a seguinte composição:

A resina epoxi contém 78% em peso de éter bisfenol-A-bisglicídico comercial (Epilox A 19-03) e 22% em peso de éter butanodiolbisglicídico (Epilox P13-21).

A mistura de acordo com a invenção, destinada ao endurecimento da resina epoxi, contém 60% em peso de Polyetheramin D230, 25% em peso de isofoforonadiamina e 15% em peso de tetrametilguanidina.

Os parâmetros de processamento do sistema de resina epoxi (resina epoxi e mistura de acordo com a invenção) foram determinadas por meio de medições reológicas (MCR 301 Anton Paar) e encontram-se na Tabela 1.

	Combinação de acordo com a invenção O	Estado da técnica □
Viscosidade de mistura 30°C (DIN 53019)	200 mPa.s	210 mPa.s
Viscosidade de mistura 40°C (DIN 53019)	115 mPa.s	110 mPa.s
Aumento da viscosidade 40°C até 1 Pas (DIN 16945)	152 min	85 min

Tabela 1: Parâmetros de processamento

O tempo em que a combinação no processo VARTM pode ser processada com uma viscosidade inferior a 1 Pas é claramente maior do que no estado da técnica. Em gráfico, a evolução da viscosidade encontra-se em função do tempo no diagrama 1 (Figura 1).

Combinação de acordo com a invenção ○ D-PP25-SNO;
[d = 1 mm] ○ η viscosidade
Estado da técnica □ D-PP25-SNO;
[d = 1 mm] □ η viscosidade

Em alternativa, é possível na combinação, comparativamente ao estado da técnica, optar por uma temperatura de infusão mais elevada, que leva, devido a uma menor viscosidade devido à temperatura, a um menor tempo de infusão.

Um maior tempo de processamento ou uma infusão mais rápida ainda não representa por si uma clara melhoria relativamente ao estado da técnica, caso com isso também se aumento o tempo de endurecimento.

Contudo, a mistura de acordo com a invenção também pode ser ativada por um respetivo controlo da temperatura, combinando assim um grande tempo de processamento com um reduzido tempo de endurecimento:

A combinação, contendo resina epoxi e a mistura de acordo com a invenção, tem uma latência que leva a que, às temperaturas processuais, ocorra um aumento apenas lento da viscosidade. No entanto, caso se aumente a temperatura para endurecer os componentes, ocorrerá um aumento da reatividade acima da reatividade do estado da técnica.

Isto significa que, através de um respetivo controlo da temperatura (temperatura de processamento = 20°C - 50°C e temperatura de endurecimento = 55°C - 90°C), é possível reduzir o tempo total de ciclo, sendo até mesmo possível prolongar o tempo de processamento. Deste modo, aumenta-se a estabilidade do processo.

Um método para medir o tempo de ciclo consiste na determinação do tempo de vitrificação. Nesta medição, determina-se com uma calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC) a capacidade calorífica específica em função do tempo, a uma temperatura constante (75°C no Exemplo). A capacidade calorífica específica modifica-se na transição do estado líquido (vítreo) para o estado sólido, o que representa uma etapa no respetivo diagrama. Os resultados da comparação com o estado da técnica encontram-se no diagrama 2 (Figura 2).

A combinação atinge este ponto de transição cerca de 25% antes do sistema padrão.

Para confirmar esta descoberta, analisou-se em seguida placas de resina pura passadas 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h de endurecimento nos 70°C. Para cada placa de amostra, endureceu-se também uma amostra de DSC em paralelo no forno e mediu-se em seguida. Determinou-se para as placas de resina pura tanto as características de tração como de flexão.

Deitou-se as placas de 4 mm de resina pura em moldes de alumínio (espessura da parede de 6 mm) à temperatura ambiente e colocou-se nos 70°C num forno quente. Após os tempos indicados nas Tabelas, retirou-se o molde e desenformou-se a placa de amostra. As características dos corpos moldados endurecidos encontram-se na Tabela 2.

Condições de endurecimento:	120 min 70°C	180 min 70°C	240 min 70°C	300 min 70°C	360 min 70°C
Temperatura de transição vítrea (ISO 11357-2)	78°C	81°C	82°C	82°C	84°C
Módulo E (ISO 527-2)	3,5 GPa	3,3 GPa	3,1 GPa	3,2 GPa	3,0 GPa
Resistência à tração (ISO 527-2)	72 MPa	69 MPa	70 MPa	71 MPa	71 MPa
Alongamento com F_{max} (ISO 527-2)	3,40%	4,10%	5,00%	4,80%	5,20%
Resistência à flexão (ISO 178)	122 MPa	117 MPa	117 MPa	117 MPa	117 MPa
Dilatação com F_{max} (ISO 178)	4,70%	5,40%	6,00%	5,90%	6,10%

Tabela 2:

Características mecânicas das amostras de resina pura para diversas condições de endurecimento

Em resumo, pode dizer-se que esta combinação, contendo uma resina epoxi e a mistura de acordo com a invenção, atinge, passadas 4 - 6 h nos 70°C, as suas propriedades mecânicas finais. Em contrapartida, é possível ver, nas fichas técnicas de outros sistemas de resinas epoxi (estado da técnica), indicações como 8 h nos 80°C como condições de endurecimento recomendadas.

Lisboa, 27 de Dezembro de 2011

REIVINDICAÇÕES

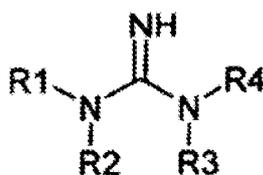
1. Processo para a produção de corpos moldados, compreendendo as seguintes etapas

- I) preparação de um molde,
- II) colocação de uma combinação contendo uma ou mais resinas epoxi e uma mistura no molde de acordo com a Etapa I),
- III) endurecimento do material contido no molde,

caracterizado por a mistura na Etapa II) conter um componente endurecedor b) e 0,3 a 0,9 equivalente de amina por equivalente de epóxido da resina epoxi utilizada na combinação da Etapa II) de um componente endurecedor a), em que

o componente endurecedor a) contém uma ou mais aminas com uma funcionalidade ≥ 2 , e em que pelo menos uma amina, na mistura estoquiométrica com a resina epoxi em 100 g de preparação à temperatura ambiente, leva a um tempo de endurecimento inferior a 24 h, e em que

o componente endurecedor b) contém pelo menos um composto com a Fórmula I



(I)

sendo o teor do componente endurecedor b) de 5 a 55% em peso em relação ao teor de peso da mistura e, na

Fórmula I, R1 a R3, R5 e R6 significam, independentemente uns dos outros, um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e hidrogénio, e R4 é selecionado do grupo de um radical orgânico com 1 a 20 átomos de C e um grupo $-C(NH)NR_5R_6$.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o molde na Etapa I) e/ou a combinação na Etapa II) conter material reforçante, indo a combinação da Etapa II) penetrar no material reforçante e/ou misturar-se com o mesmo.
3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por o componente endurecedor a) ser selecionado do grupo de aminas com uma funcionalidade ≥ 2 .
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o componente endurecedor a) conter pelo menos dois componentes endurecedores a1) e a2), sendo o componente endurecedor a1) selecionado do grupo das polieteraminas com uma funcionalidade ≥ 2 , e o componente endurecedor a2) ser selecionado do grupo de outras aminas com uma funcionalidade ≥ 2 .
5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por os radicais R1 a R3, R5 e R6 dos compostos com a Fórmula I serem selecionados, independentemente uns dos outros, do grupo composto por hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo, e R4 ser selecionado do grupo composto por metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo e de um grupo $-C(NH)NR_5R_6$.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por a mistura da combinação da Etapa II) conter

como componente endurecedor a1) uma polieteramina com uma funcionalidade ≥ 2 , selecionada do grupo composto por 3,6-dioxa-1,8-octanodiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,7-dioxa-1,10-decanodiamina, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina, polieteramina à base de trietilenoglicol, com uma massa molecular média de 148, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um etilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 176, polieteramina bifuncional primária à base de óxido de propileno, com uma massa molecular média de 4.000, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 2.003, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina bifuncional primária, produzida pela aaminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-

(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática, produzida pela aaminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, polieteramina à base de pentaeritrato e óxido de propileno, com uma massa molecular média de 600, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 2.000, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida pela reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aaminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, polieteramina trifuncional primária, produzida pela

reação de óxido de propileno com glicerina, seguida de uma aminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 5.000, e uma polietermina com uma massa molecular média de 400, produzida pela aminação de poliTHF, que apresenta uma massa molecular média de 250,

como componente endurecedor a2) outra amina com uma funcionalidade ≥ 2 , selecionada do grupo composto por 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 1,2-diaminociclo-hexano, 1,2-propanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano, 1,3-propanodiamina, 1-metil-2,4-diaminociclo-hexano, 2,2'-oxibis-(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclo-hexilmetano, 4,4'-metilenodianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilenotriamina, etilenodiamina, hexametenodiamina, isofoconodiamina, mentenodiamina, xililenodiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentanodiamina, norbornanodiamina, octanometilenodiamina, piperazina, 4,8-diaminotriciclo-[5.2.1.0]-decano, tolilenodiamina, trietenotetramina, trimetil-hexametenodiamina e

como componente endurecedor b) 5 a 55% em peso do composto com a Fórmula I, em relação à mistura,

sendo a relação de a1) para a2) de 0,1 a 10 para 1.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por se utilizar, como componente endurecedor a1), uma polieteramina com uma funcionalidade ≥ 2 , que é selecionada do grupo composto por polieteramina bifuncional primária, produzida através da aaminação de um dietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 220, polieteramina alifática à base de polietilenoglicol enxertado com óxido de propileno, com uma massa molecular média de 900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.000, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.900, polieteramina alifática à base de um copolímero de poli-(tetrametilenoeterglicol) e polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 1.400, polietertriamina à base de um álcool pelo menos trivalente enxertado com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 400, polieteramina alifática, produzida por aaminação de álcoois enxertados com óxido de butileno, com uma massa molecular média de 219, polieteramina bifuncional primária à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 230, polieteramina primária bifuncional à base de polipropilenoglicol, com uma massa molecular média de 400, polieteramina trifuncional primária, produzida através da reação de óxido de propileno com trimetilolpropano, seguida de uma aaminação dos grupos OH terminais, com uma massa molecular média de 403, e polieteramina à base de óxido de propileno e glicerina com uma massa molecular média de 5.000.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por se utilizar, como componente endurecedor a1), uma polieteramina selecionada do grupo composto por Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400, Polyetheramin T 403 e Polyetheramin T 5000 e, como componente endurecedor a2), outra amina selecionada do grupo composto por isoforonadiamina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclo-hexano e trietilenotetramina e, como componente endurecedor b), tetrametilguanidina.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por se utilizar a tecnologia de infusão para a colocação no molde de acordo com a Etapa II).

Lisboa, 27 de Dezembro de 2011

Figura 1

Diagrama 1:

Aumento da viscosidade da combinação em comparação com o estado da técnica nos 30°C

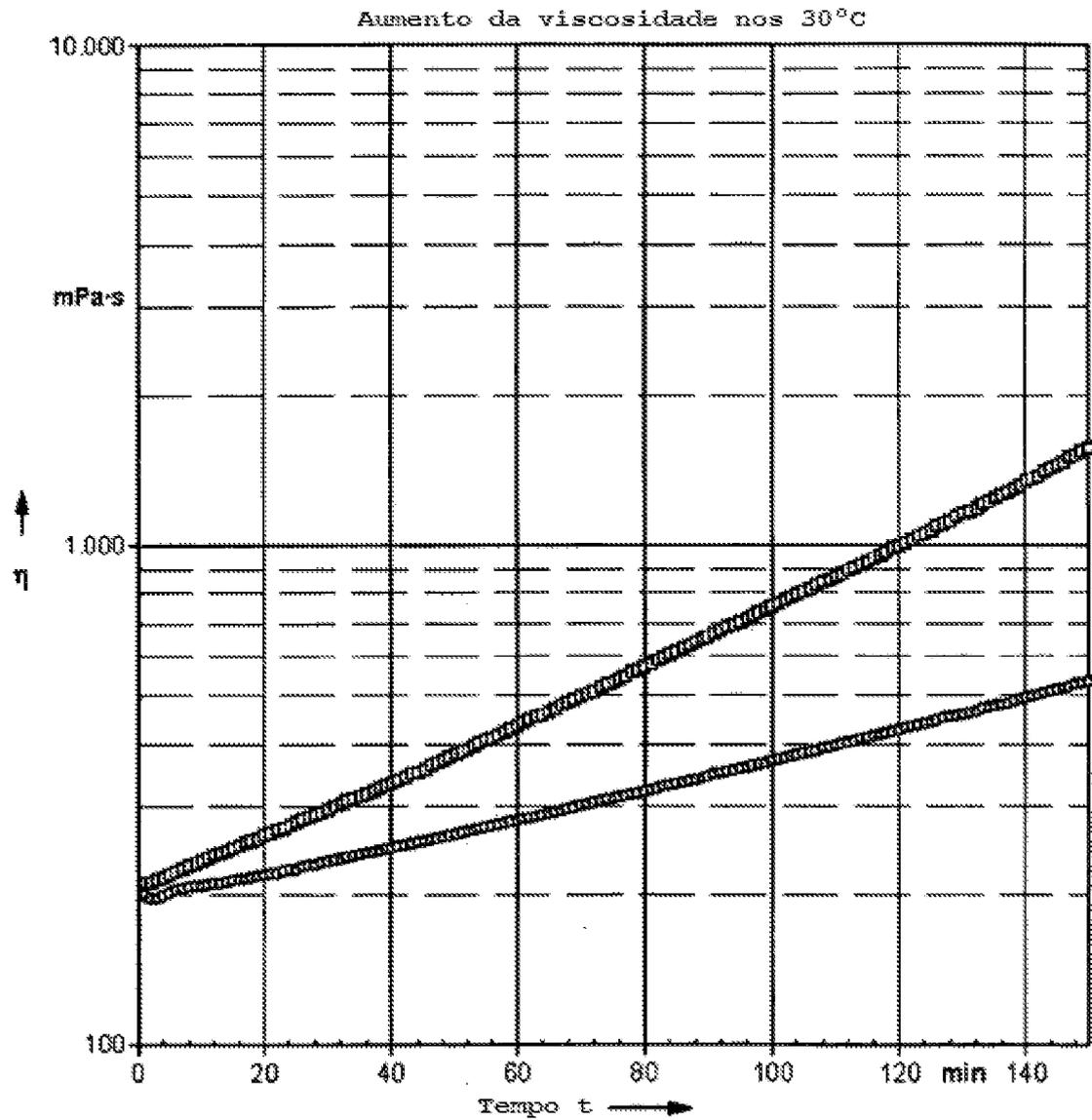


Figura 2

Diagrama 2:

Tempo de vitrificação nos 70°C

