

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 844**

51 Int. Cl.:
C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07730169 .5**
96 Fecha de presentación: **14.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2029655**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **SISTEMA DE REVESTIMIENTO.**

30 Prioridad:
16.06.2006 EP 06115580

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:
MULLER-FRISCHINGER, Isabelle Marie

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 844 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

Sistema de revestimiento

5 Esta invención se refiere a sistemas de revestimiento de endurecimiento rápido que se basan en resinas epoxídicas y, en calidad de endurecedores, mezclas de aminas y novolacas basadas en dicitopentadieno-fenol (DCPD-fenol), dichos sistemas son especialmente útiles como revestimientos protectores para sustratos metálicos y minerales.

10 Composiciones curables que se basan en compuestos de glicidilo y poliaminas o poliamidoaminas tradicionales se utilizan ampliamente para sistemas epoxi de curado a temperatura ambiente, en sectores de aplicación de adhesivos y revestimientos tales como de ingeniería civil, marinos, arquitectónicos y de mantenimiento.

15 Sin embargo, aminas con una elevada reactividad y tasas de curado rápido se vuelven cada vez más indispensables para determinadas aplicaciones que requieren un retorno rápido al servicio y/o un tiempo de fabricación más corto. Por ejemplo, la construcción de barcos o el revestimiento renovado de oleoductos con un rápido retorno al servicio son sectores de aplicación en los que, actualmente, la química tradicional de epoxi/amina no satisface los requisitos de un rápido curado, especialmente a bajas temperaturas. Por otra parte, con este tipo de compuestos, que comúnmente se utilizan para acelerar sistemas de epoxi/amina – tales como aminas terciarias, ácidos, hidroxilaminas y bases de Mannich (descritas, por ejemplo, en el documento WO 00/015687) – no es posible conseguir propiedades de curado rápido de este tipo a bajas temperaturas.

20 En el documento WO 99/29757 se describe el uso de novolacas basadas en polifenoles en calidad de aceleradores para sistemas de amina/epoxi. Sin embargo, con respecto a determinadas poliaminas, se ha observado que cuando se utiliza el límite superior dado de 25% en peso de novolaca de polifenol, no es posible reducir, por ejemplo, el blanqueo y la exudación cuando se formulan con compuestos epoxídicos convencionales. Esto conduce a superficies pegajosas y, por lo tanto, a tiempos prolongados que requieren condiciones exentas de polvo fino, que son especialmente demasiado prolongados a bajas temperaturas y que, además, afectan a determinadas aplicaciones que también requieren un curado a baja temperatura.

25 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que revestimientos formados a partir de una mezcla de novolacas basadas en dicitopentadieno-fenol con aminas de este tipo exhiben tiempos exentos de polvo fino mucho mejores si se comparan con revestimientos los cuales, aún cuando tienen una concentración idéntica de novolaca en la mezcla de aminas, se basan, sin embargo, en mezclas de aminas que utilizan las novolacas de fenol-formaldehído convencionales. Además de ello, también se observó que incluso a niveles de concentración muy elevados de la novolaca basada en DCPD-fenol superiores a 45% en peso disuelta en la amina conducían a mezclas de endurecedores con intervalos de viscosidad aceptables por debajo de 20.000 mPa.s cuando se comparan con mezclas preparadas con resinas novolaca de fenol-formaldehído convencionales.

30 Por lo tanto, un primer objeto de la invención son composiciones curables que comprenden
40 a) una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula, y

b) en calidad de agente de curado, un endurecedor híbrido que, a la temperatura ambiente de 20 +/-5°C, tiene una viscosidad menor que 20.000 mPa.s, en donde dicho endurecedor es una mezcla de

45 b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas con contenido en grupos imidazolina basadas en ácidos mono- o poli-básicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de compuestos de glicidilo, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos,
50 en donde dicho compuesto amínico contiene, por término medio y por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y

b2) una novolaca basada en dicitopentadieno-fenol (DCPD-fenol), y en donde la novolaca de DCPD-fenol se utiliza en una cantidad de 1% a 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de endurecedores b1) y b2).

55 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se utilizan especialmente para proporcionar revestimientos

protectores y adhesivos en sectores de aplicación tales como de ingeniería civil, marinos, arquitectónicos y de mantenimiento.

5 Compuestos epoxídicos adecuados, que se utilizan de acuerdo con esta invención para la preparación de las composiciones curables, son productos comercialmente disponibles que contienen, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula y que son alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos saturados o insaturados, lineales o ramificados. También pueden portar sustituyentes que no interfieren materialmente con la reacción de curado.

10 Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas para uso incluyen las derivadas de fenoles mono- y/o poli-hídricos y/o polinucleares, especialmente bisfenoles y novolacas. Son diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F y poliglicidil-éteres de fenol polihídrico obtenidos de la reacción de fenol (o alquilfenoles) y aldehídos tales como formaldehído.

15 También se pueden utilizar poliglicidil-éteres de alcoholes, glicoles o poliglicoles y ésteres poliglicídlicos de ácidos policarboxílicos.

20 Una enumeración extensa de compuestos epoxídicos se puede encontrar en el compendio "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" por A. M. Paquin, editorial Springer, Berlín, 1958, capítulo IV, y en Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2, páginas 257-307.

También es posible utilizar mezclas de dos o más compuestos epoxídicos diferentes que pueden tener diferente funcionalidad multiepoxi.

25 Los compuestos epoxídicos pueden ser líquidos, en particular bisfenoles líquidos o novolacas líquidas. También se pueden utilizar resinas semi-sólidas o sólidas, especialmente las de tipo 1. Algunas resinas sólidas de tipo 1 comercialmente disponibles están disponibles de Huntsman bajo los nombres comerciales Araldite® GT 7071 y GT 6071. En el caso de utilizar resinas semi-sólidas o sólidas, se requiere un disolvente para disolver la resina epoxídica y para reducir la viscosidad de modo que el producto pueda ser pulverizado, como es el caso en aplicaciones marinas. Adicionalmente, también se podrían utilizar compuestos epoxídicos derivados de reacciones de avance, por
30 el ejemplo el avance de novolacas con bisfenol A.

De acuerdo con la invención, se prefiere seleccionar el compuesto a) de diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F, poliglicidiléter de fenol polihídrico o novolacas de cresol, mono- o poli-glicidiléter de alcoholes
35 cicloalifáticos mono- o polihídricos, mono- o poli-glicidiléter de alcoholes alifáticos mono- o poli-hídricos.

Igualmente, se pueden utilizar mezclas de resinas epoxídicas con los denominados diluyentes reactivos, p. ej. glicidiléteres de: fenoles mono- o poli-hídricos, alcoholes alifáticos mono- o poli-hídricos, alcoholes cicloalifáticos mono- o poli-hídricos. Algunos ejemplos adecuados son: cresilglicidiléter, p-terc-butil-fenilglicidiléter, n-dodecil-n-tetradecil-glicidiléter, 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodiol-diglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, poliglicidiléter tal como polioxipropilendiglicidil-éter, ciclohexano-dimetanoldiglicidil-éter, éster glicídlico de ácido neodecanoico y de ácido ciclohexanodicarboxílico.
40

Si es necesario, la viscosidad de las resinas epoxídicas se puede reducir adicionalmente añadiendo diluyentes reactivos de este tipo. Sin embargo, dichos diluyentes reactivos deberían utilizarse solamente en cantidades razonables, de modo que los diluyentes no afectaran de manera adversa a las propiedades finales del producto termoendurecible. Las resinas epoxídicas mencionadas como ejemplos se pueden utilizar tanto para las composiciones curables como para la preparación de los aductos de amina-epoxi, que se pueden mezclar con la resina de novolaca fenólica.
45

50 En una realización preferida de la invención, se utilizan mezclas del compuesto epoxídico a) con diluyentes reactivos, al mezclar previamente la resina epoxídica con al menos un diluyente reactivo. Así, el componente a) es una mezcla de una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula y un diluyente reactivo.
55

En otra realización preferida de la invención, el componente a) se mezcla previamente con un carbonato cíclico. Así,

el componente a) es una mezcla de una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula y un carbonato cíclico. Tiene la función de reducir significativamente la viscosidad de la formulación y, por lo tanto, el sistema necesita menos disolvente para que sea aplicable por pulverización. Esto se encuentra en conformidad con la legislación medioambiental sobre los VOC's (VOC = compuesto orgánico volátil), que se vuelve

5 crecientemente estricta y, además, resulta en aplicaciones que requieren un alto contenido en sólidos (pinturas de bajo VOC). Dichos carbonatos cíclicos podrían añadirse a diferentes relaciones ponderales, pero no deberían afectar adversamente a la velocidad de curado ni a las propiedades finales de los productos termoendurecidos. Los carbonatos cíclicos y la resina epoxídica se pueden mezclar simplemente juntos. Una relación adecuada entre resina epoxídica y carbonato en porcentaje en peso es de 75:25 a 99:1, preferiblemente de 80:20 a 99:1 y, lo más

10 preferiblemente, de 85:15 a 99:1.

Los compuestos amínicos b1), que se mezclan con las resinas de novolaca de DCPD-fenol y se curan con las resinas epoxídicas de acuerdo con esta invención, son aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas con contenido en grupos imidazolina basadas en ácidos mono- o poli-básicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparadas a partir de compuestos de glicidilo, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos, en donde dicho compuesto amínico contiene, por término medio y por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno.

15

Estos compuestos son parte del estado general conocido de la técnica y se describen, entre otros, en Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", MC Graw Hill Book Company, 1987, capítulos 6-1 a 10-19.

20

Ejemplos de aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas utilizadas de acuerdo con esta invención son: 1,2-diaminoetano (etilendiamina (EDA)); 1,2-propanodiamina; 1,3-propanodiamina; 1,4-diaminobutano; 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina); dietilaminopropilamina (DEAPA); 2-metil-1,5-diaminopentano; 1,3-diaminopentano; 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano; 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano y mezclas de los mismos (TMD); 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano; 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; 1,2-bis(aminometil)ciclohexano; hexametildiamina (HMD); 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH); bis(4-aminociclohexil)metano; bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; dietilentriamina (DETA); 4-azaheptano-1,7-diamina; 1,11-diamino-3,6,9-trioxundecano; 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano; 1,5-diamino-metil-3-azapentano; 1,10-diamino-4,7-dioxadecano; bis(3-aminopropil)amina; 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano; 4-aminometil-1,8-diaminooctano; 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano; N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina; trietilentetramina (TETA); tetraetilenpentamina (TEPA); pentaetilenhexamina (PEHA); bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; m-xilendiamina (MXDA); 5-(aminometil)biciclo[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA norbornanodiamina); dimetilidipropilentiaina, dimetilaminopropil-aminopropilamina (DMAPAPA); 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (o isoforonodiamina (IPD)); diaminodiecilhexilmetano (PACM); aminas policíclicas mixtas (MPCA) (p. ej. ancamina 2168); dimetildiaminodiecilhexilmetano (Laromin C260); 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano; bis-aminometil-diciclopentadieno (tricyclodecildiamina (TCD)); poliaminoamidas con contenido en grupos imidazolina derivadas de polietilen-poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados y aductos de los mismos preparados a partir de compuestos glicidílicos.

25

30

35

40

Además, también se pueden utilizar polioxialquilen-poliaminas, conocidas como Jeffamine[®], de Huntsman tales como D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000, ED-600, ED-900, EDR 148, y poliaminoalquilen-poliaminas conocidas como Polymin[®], a ser mezcladas con resinas fenólicas dentro del marco de la presente invención.

45

Poliaminas adecuadas adicionales son: 1,14-diamino-4,11-dioxatetradecano; dipropilentiaina; 2-metil-1,5-pentanodiamina; N,N'-diciclohexil-1,6-hexanodiamina; N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano; N,N'-dietil-1,3-diaminopropano; N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano; polioxipropilendi- y tri-aminas secundarias; 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano; bis-(amino-metil)tricyclopentadieno; 1,8-diamino-p-mentano; bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano; 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC); dipentilamina; N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP); N-3-(aminopropil)piperazina; piperazina.

50

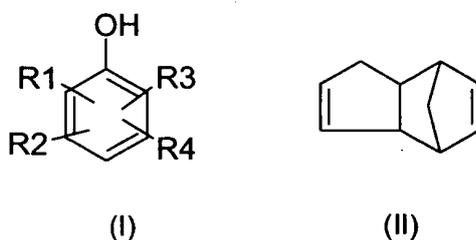
También es posible utilizar mezclas de varias de las aminas mencionadas. Preferiblemente utilizada como componente b1) es una amina seleccionada de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas. Aminas preferidas se seleccionan de MXDA, IPD, TMD, 1,2-DACH, 1,3-BAC, DETA y diaminodiecilhexilmetano (PACM) o cualquier

55 mezcla de los mismos.

Los carbonatos cíclicos ya mencionados se pueden utilizar no sólo en combinación con compuestos epoxídicos, sino que también se pueden utilizar para la preparación de aductos de aminas b1) formulados adicionalmente con el compuesto epoxídico para dar una composición curable. Estos carbonatos pueden ser de diversos tipos: por ejemplo, el producto de reacción de compuestos de óxido de alquileo con dióxido de carbono, o basados en el producto de reacción de compuestos glicídicos con dióxido de carbono. Compuestos preferidos son carbonatos cíclicos monofuncionales tales como carbonatos de alquileo C₂-C₄.

Las novolacas de DCPD-fenol utilizadas en la presente invención como componente b2) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos bien conocidos, p. ej. haciendo reaccionar compuestos fenólicos de la fórmula general (I) que figura más abajo – tales como fenol, metilfenol (cresol), dimetilfenol (xilenol), otros tipos de alquilfenoles y similares – con un dicitopentadieno de fórmula (II) que figura más abajo utilizando, si se requiere, un catalizador tal como un complejo de trifluoruro de boro y fenol u otros catalizadores del estado conocido de la técnica. Así, una novolaca basada en DCPD-fenol de la invención es un producto de reacción de un compuesto fenólico de la fórmula general (I) con dicitopentadieno (II):

15



Las novolacas derivadas de compuestos de la fórmula (I) son aquellas en donde en la fórmula (I), R₁, R₂, R₃, R₄, independientemente uno de otro, son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen 1 a 15 átomos de carbono.

20

Novolacas preferidas son las derivadas de la condensación de fenol y dicitopentadieno.

Las novolacas de DCPD-fenol preparadas son composiciones estadísticas, con un índice de polidispersidad bien definido. En el presente caso, los pesos moleculares son generalmente bajos, con una estrecha distribución y un índice de polidispersidad de aproximadamente I_p ~ 1,1 a 1,2. Generalmente, se prefiere una distribución estrecha del peso molecular con un índice del polímero se aproxima a 1,0 (I_p ~ 1,0), con el fin de reducir lo más posible la viscosidad de la mezcla de endurecedores b) final. Los endurecedores híbridos b) de amina/novolaca de DCPD-fenol se pueden preparar, por ejemplo, disolviendo la novolaca en la amina a aproximadamente 90°C bajo un flujo de nitrógeno y bajo agitación durante aproximadamente media hora.

30

La novolaca, preferiblemente derivada de fenol y dicitopentadieno, debería estar presente en una cantidad de 1 a 65% en peso (% en peso), preferiblemente entre 5 y 65% en peso, lo más preferiblemente entre 10 y 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de endurecedores que comprende los componentes b1) y b2) con el fin de obtener una composición de endurecedores líquida en condiciones ambientales. A este respecto, por condiciones ambientales se entiende una temperatura ambiente normal de 20 +/- 5°C.

35

Compuestos epoxídicos a) y endurecedores híbridos b) de las composiciones curables se utilizan preferiblemente en cantidades aproximadamente equivalentes, es decir, basadas en hidrógeno activo unido a átomos de nitrógeno del amino y grupos epoxi reactivos. Sin embargo, también es posible utilizar el endurecedor híbrido o el componente glicídilo en una cantidad más o menos la equivalente. Las cantidades utilizadas dependen de las propiedades finales deseadas del producto de reacción, según es conocido por las personas expertas en la técnica.

40

La composición de resina epoxídica puede incluir, opcionalmente, además otros aditivos inorgánicos y/u orgánicos seleccionados, por ejemplo, de aditivos para el control del flujo, agentes antiespumantes, agentes anti-pandeado, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores, plastificantes, ignifugantes, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos, pigmentos anticorrosivos y disolventes.

45

Tal como se ha mencionado, se pueden utilizar aceleradores en cantidades catalíticas para reacciones de epoxi/amina, además de los nuevos endurecedores híbridos de amina/polifenol. Ejemplos adecuados son, por ejemplo, aceleradores del tipo base de Mannich, tales como los Aceleradores 2950 y 960-1 de Huntsman Advanced Materials, aminas terciarias tales como bencildimetilamina (BDMA), sales de metales tales como hidróxidos y nitratos, las mayormente conocidas de los metales del grupo I y del grupo II tales como calcio, litio, etc. según se describen en los documentos EP 0 083 813 A1 y EP 0 471 988 A1, o también se pueden añadir ácidos tales como el ácido salicílico. La cantidad de acelerador es de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,3 a 5, más preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basado en el peso total de la amina/novolaca/acelerador.

5 Aceleradores preferidos se seleccionan de ácido salicílico, bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, nitrato de calcio.

Tal como ya se ha mencionado, la presente invención se refiere a nuevas mezclas de endurecedores basadas en aminas y en una novolaca especial basada en dicitopentadieno-fenol. Sorprendentemente, se ha observado que al mezclar, por ejemplo, dietilendiamina (DETA) con novolacas especiales de este tipo a una elevada concentración de más de 25% en peso basado en la amina, utilizándose dichas mezclas como parte de una composición epoxídica curable, se consiguen revestimientos con una resistencia mejorada a la humedad y la carbamación y con el efecto de una pegajosidad reducida y menores tiempos de exención de polvos finos cuando se comparan con mezclas de aminas producidas con la misma concentración de una novolaca convencional basada en fenol-formaldehído.

15 Una realización muy preferida de esta invención es el uso de la amina DETA mezclada con una novolaca basada en DCPD-fenol, debido a la destacada resistencia a la corrosión observada obtenida con dicha mezcla. Era sorprendente observar que la mezcladura con una novolaca especial de este tipo, especialmente a elevada concentración de novolaca de DCPD-fenol por encima de 40% en peso, proporciona películas que son menos sensibles hacia la humedad y la carbamación, dando como resultado una pegajosidad reducida y tiempos de exención de polvo fino mejorados por debajo de 24 horas a la baja temperatura de 5°C.

20 Como ya se ha mencionado, cuando aumenta la concentración de novolaca de DCPD-fenol en la mezcla de endurecedores, la mezcla de endurecedores formulada de amina/novolaca de DCPD-fenol en combinación con epoxi, exhibe una rápida velocidad de curado. Este efecto es de alto interés para determinados sectores de aplicación tales como revestimientos protectores, materiales de construcción y adhesivos. Un campo de aplicación específico, por ejemplo, es el marino, en donde el revestimiento anticorrosivo se aplica generalmente a acero recientemente chorreado con arena y, preferiblemente, debería estar totalmente curado y exento de pegajosidad al cabo de 24 h, incluso a temperaturas tan bajas como 0°C. Una nueva clase de composiciones de amina/resina novolaca de dicitopentadieno-fenol de este tipo ofrece, a una elevada concentración de novolaca de DCPD-fenol un curado rápido y una resistencia mejorada a la corrosión en comparación con sistemas de amina/epoxi puros.

25 En comparación con endurecedores tales como fenalcaminas, que son bien adecuados para el curado a baja temperatura, dichos sistemas híbridos de la invención son mucho más rápidos y, además, aseguran una buena resistencia a la corrosión y una buena adherencia entre capas. Además de ello, los nuevos endurecedores híbridos están mucho menos coloreados que las fenalcaminas utilizadas principalmente para revestimientos marinos para zonas de debajo del agua o en superficie, tanques de agua de lastre, etc., y también otros sectores de aplicación en los que se requiere un rápido tiempo de fabricación. Por consiguiente, aplicaciones posibles adicionales incluyen p. ej., el acondicionamiento de tanques existentes, oleoductos, etc., dado que éstos deberían volver a poder entrar en servicio también en un corto espacio de tiempo. En la práctica, esto significa que el curado debería conseguirse en el espacio de un par de horas, típicamente en el espacio de 2 a 5 horas, incluso a temperaturas bajas, próximas a 0°C.

30 Además de ello, dichos nuevos endurecedores híbridos podrían también utilizarse para aplicaciones en las que se requiera una protección frente a la corrosión o a productos químicos, tal como el revestimiento de tanques. La mezcladura de las aminas con novolacas de este tipo mejora asimismo la resistencia química, especialmente a altas concentraciones de novolacas basadas en DCPD-fenol por encima de 40% en peso basado en la mezcla de aminas.

35 En principio, la cantidad utilizable de resina de DCPD-fenol depende del tipo de amina o de la mezcla de aminas así como del tipo de resina fenólica utilizada para preparar el endurecedor híbrido y de la viscosidad/propiedades pretendidas para una aplicación dada. A este respecto, la viscosidad de los endurecedores híbridos debería ser menor que 20.000 mPa.s a temperaturas ambiente. Comúnmente se utilizan disolventes convencionales tales como

mezclas de xileno/butanol o alcoholes puros tales como metoxipropanol.

Las composiciones curables de la invención se pueden curar a una temperatura dentro del intervalo de -40°C, preferiblemente de aproximadamente -10°C a aproximadamente 150°C durante un tiempo suficiente para curar por completo la resina epoxídica. Para aplicaciones convencionales de curado en condiciones ambientales, la composición se cura preferiblemente a una temperatura de aproximadamente -5°C hasta aproximadamente 50°C.

Un objeto adicional de la invención es un material curado, obtenido al curar una composición de la invención.

Las composiciones epoxi curables de la invención y los materiales curados obtenidos a partir de las mismas se pueden utilizar en el sector de los revestimientos, adhesión, solado, colada, herramental o encapsulación, por nombrar unos pocos. Las ventajas descritas hacen no obstante dichas composiciones especialmente útiles para proporcionar revestimientos protectores y adhesivos.

Además, la reactividad inusualmente elevada de las composiciones de la invención a bajas temperaturas (p. ej. menores que 0 -25°C) y las propiedades de las composiciones curadas son también relevantes para productos termoendurecibles que se pueden diseñar a medida para el uso con grandes materiales compuestos. Sistemas convencionales no se pueden utilizar para grandes estructuras/áreas, ya que éstas requerirían, p. ej., hornos especiales para el curado a elevadas temperaturas. Las composiciones de la presente invención son, por lo tanto, también adecuadas para la unión de paletas de turbinas eólicas, la unión de paneles de sándwich, pastas de modelado tixotrópico para la producción de piezas de aeronaves y de automoción.

Las composiciones epoxídicas tienen, además, una aplicabilidad particularmente buena para revestimientos, especialmente cuando se combinan con pigmentos. Las composiciones epoxídicas que utilizan los nuevos endurecedores híbridos descritos anteriormente pueden combinarse, por ejemplo, ventajosamente con un pigmento anti-corrosivo tal como fosfato de zinc o polvo de zinc para producir formulaciones de pintura con una elevada resistencia a la corrosión para aplicaciones marinas y para tareas pesadas. Además, las composiciones también pueden incluir pigmentos tales como óxido de hierro y dióxido de titanio, y una carga tal como sulfato de bario, para dar revestimientos protectores para tanques y tuberías. Las formulaciones resultantes se pueden aplicar sobre al menos una superficie del sustrato a revestir de una manera convencional mediante pulverización, revestimiento con rodillos, aplicación con brocha, etc. o con equipos especiales tales como un equipo de atomización de doble alimentación y similares, dependiendo del tiempo de gelificación del sistema.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una mezcla de endurecedores b) que, a la temperatura ambiente de 20 +/-5°C, tiene una viscosidad menor que 20.000 mPa.s, en calidad de un agente de curado, en donde dicho endurecedor es una mezcla de

b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas,

b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas,

aralifáticas, amidoaminas con contenido en grupos imidazolina basadas en ácidos mono- o poli-básicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de compuestos de glicidilo, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos,

en donde dicho compuesto amínico contiene, por término medio y por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y

b2) una novolaca basada en dicitlopentadieno-fenol (DCPD-fenol) polímero, y en donde la novolaca de DCPD-fenol se utiliza en una cantidad de 1 a 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de endurecedores de b1) y b2).

Aminas, carbonatos cíclicos y novolacas basadas en DCPD-fenol adecuados y preferidos que se pueden utilizar para este objeto son idénticos a los mencionados antes con respecto a composiciones de resina epoxídica curables. Se pueden utilizar aceleradores convencionales adicionales además de las mezclas de endurecedores de amina/novolacas basadas en DCPD-fenol. Catalizadores adecuados y preferidos y cantidades apropiadas son los ya mencionados anteriormente.

Ejemplos

Las siguientes novolacas se prepararon de acuerdo con procedimientos bien conocidos, basados en el producto de

alquilación de DCPD y fenol basados, p. ej., en el uso de un catalizador de Friedel-Crafts de trifluoruro de boro (al 27% en fenol, de BASF) o una disolución acuosa de ácido fluorobórico (HBF_4):

Ejemplo 1:

5 Síntesis de novolaca de DCPD-fenol utilizando como catalizador un complejo de trifluoruro de boro y fenol

780 g de fenol deshidratado (recientemente destilado o en masa fundida) se mezclaron primero con 5,6 g de un catalizador complejo de trifluoruro de boro y fenol (fluoruro de boro al 27% en fenol, BASF) a una temperatura de 90°C, y se añadieron 90 g de dicitopentadieno lentamente bajo agitación/flujo de nitrógeno a la mezcla de reacción a esta temperatura en el espacio de 1 h 30 min. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se calentó hasta 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Después, el catalizador se desactivó con 1,8 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso. El exceso de fenol se separó mediante destilación, y el polímero formado se purificó mediante separación en corriente para dar 201,8 g de un polímero, cuyas características se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 2:

Síntesis de novolaca de DCPD-fenol utilizando como catalizador HBF_4

685 g de fenol deshidratado (recientemente destilado o en masa fundida) se mezclaron primero con 3,4 g de agua y 7,5 g de una disolución acuosa de ácido fluorobórico al 50% (HBF_4 , Fluka) a una temperatura de 95°C, y luego se añadieron 298 g de dicitopentadieno lentamente bajo agitación/flujo de nitrógeno a la mezcla de reacción en el espacio de 1 h 30 min a una temperatura de 90°C. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se calentó hasta 135°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Después, el catalizador HBF_4 se desactivó con 3,4 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso. El exceso de fenol se separó mediante destilación, y el polímero formado se purificó mediante separación en corriente para dar 648,2 g de polímero, cuyas características se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Características por GPC (cromatografía de permeación en gel) de diferentes novolacas de DCPD-fenol sintetizadas

Novolacas	DCPD-fenol Cat. = BF_3 -fenol	DCPD-fenol Cat. = HBF_4 ac. al 50%
Mn ¹⁾	382	531
Mw ¹⁾	408	657
Ip ¹⁾	1,07	1,24
Tg (°C) ²⁾	64,1	76,7

¹⁾ Mn y Mw determinados utilizando GPC-RI (índice de refracción): Columnas: 3 x C mixtos; eluyente: THF a razón de 1 ml/min; calibración con poliestireno

²⁾ La temperatura de transición vítrea se determinó mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial) en el punto de inflexión (1^{er} escaneo)

Cat = catalizador

A) Propiedades de curado de formulaciones preparadas con endurecedores híbridos basados en mezclas de amina/novolaca de DCPD-fenol – comparación con mezclas de amina/novolaca de fenol-formaldehído

40 Los siguientes endurecedores híbridos se prepararon disolviendo la resina novolaca de DCPD-fenol en las mezclas de aminas a una temperatura de 80°C; las características de los endurecedores híbridos se indican en la Tabla 2:

Tabla 2: Características de endurecedores híbridos con una relación de 75:25 de amina:resina polifenólica

Mezcla	A	B	C
DETA ¹⁾	75	75	75
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 1	25	-	-
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 2	-	25	-
Novolaca de fenol (Supraplast 3616) ²⁾	-	-	25

Viscosidad del endurecedor a 25°C ³⁾	<100	<100	<100
---	------	------	------

5 ¹⁾ DETA = dietilentetramina; ²⁾ Resina novolaca Supraplast 3616 adquirida de Süd-West-Chemie GmbH Neu-Ulm con las siguientes características Mn = 341; Mw = 474, Ip = 1,39 determinados utilizando GPC-RI; Columnas: 3 x C mixtos; eluyente: THF a razón de 1 ml/min; calibración con poliestireno y contiene menos de 0,8% de fenol libre; ³⁾ La viscosidad de la mezcla de amina/novolaca se determinó a 25°C utilizando un viscosímetro CAP 2000 con cono 6 a 500 rpm (norma ISO 3219).

10 La Tabla 3 que figura a continuación proporciona las propiedades de curado de diferentes sistemas epoxi que comprenden diferentes mezclas de amina/resina novolaca curadas a las temperaturas de 0°C y 5°C.

Tabla 3: Propiedades de curado de los endurecedores híbridos comparadas con el límite superior de las composiciones reivindicadas en la solicitud WO 99/29757, por ejemplo en la relación de amina/resina novolaca 75/25

Formulación	1	2	3 (Comp.)
Resina epoxídica ¹⁾	87,15	87,15	87,15
Mezcla de amina/novolaca A) ²⁾	12,85	-	-
Mezcla de amina/novolaca B) ²⁾	-	12,85	-
Mezcla de amina/novolaca C) ²⁾	-	-	12,85
Viscosidad de la formulación a 25°C ³⁾	2100	2250	2400
Curado completo a 0°C (horas) ⁴⁾	13	>24	>24
Exención de polvo fino a 0°C (horas) ⁵⁾	>24	>24	>24
Curado completo a 5°C (horas) ⁴⁾	8	8	7
Exención de polvo fino a 5°C (horas) ⁵⁾	11	14	>24
Exención de polvo fino a 23°C (horas) ⁵⁾	2,5	2,5	2
Exención de polvo fino a 23°C (horas) ⁵⁾	2	6	10

15 El grosor del revestimiento medido sobre vidrio oscilaba entre 250-300 µm

1) GY250 con peso equivalente epoxi de EEW (siglas en inglés) 186 en % en peso; ²⁾ en % en peso; ³⁾ La viscosidad de la formulación se determinó a 25°C utilizando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm para las formulaciones 1, 2 y 3 y con cono 3 a 500 rpm para las comparativas 1 y 2; ⁴⁾⁵⁾ los tiempos de curado se midieron en un equipo Landolt utilizando láminas de vidrio revestidas con las formulaciones anteriores. Para determinar el curado completo, una aguja es movida continuamente hacia delante sobre el vidrio revestido durante exactamente 24 horas; el curado completo se determina midiendo la distancia/tiempo en el que la aguja, perforando la película, sale de la película. Para determinar el tiempo de exención de polvo fino, se añade continuamente arena a la superficie de revestimiento; el tiempo de exención de polvo fino se mide retirando la arena de la superficie de revestimiento y midiendo la distancia/tiempo en el que la arena se pega sobre la superficie de revestimiento.

25 Los resultados de las composiciones A y B de la invención, especialmente si se comparan con la composición comparativa 3 (= Comp.) indicada en la Tabla 2, demuestran mejores tiempos de exención de polvo fino especialmente visibles a 5° y 23°C.

30 La Tabla 4 que figura más abajo proporciona la dureza Persoz (s) en función de los tiempos de curado a diferentes temperaturas de curado y condiciones de humedad relativa del aire para las formulaciones de la invención 1, 2 y la formulación comparativa 3 según se lista en la Tabla 3:

35 Tabla 4: Dureza en valores de Persoz (s) para algunos revestimientos en función del tiempo de curado y bajo diferentes condiciones de la humedad relativa del aire

Valores de dureza Persoz ¹⁾ para la formulación	1	2	3
después de 1 día (d) a 0°C	13	11	pegajoso
7 d a 0°C	46	67	22
14 d a 0°C	59	86	50
después de 1 día (d) a 5°C	28	28	35
7 d a 5°C	160	121	108
14 d a 5°C	215	198	177

¹⁾ La dureza Persoz se midió utilizando placas de vidrio revestidas con 250-300 µm

5 Los resultados de la Tabla 4 demuestran que las dos novolacas de DCPD-fenol mejoran ligeramente la dureza constituida de los revestimientos, especialmente visible a la baja temperatura de 0°C, siendo la superficie del revestimiento pegajosa y no mensurable para la formulación 3 (ejemplo comparativo que comprende la novolaca de fenol supraplast 3616).

10 B) Propiedades de curado de endurecedores híbridos DETA con cantidades mayores de novolaca de DCPD-fenol

15 Se prepararon mezclas de novolaca basada en DCPD-fenol/DETA próximas al límite superior de concentración de la novolaca de DCPD según se reivindica para la presente invención, que era de aproximadamente 60% en peso, y se comparó con una mezcla que comprendía la misma concentración de novolaca de fenol-formaldehído estándar supraplast 3616 de Süd-West Chemie (Tabla 5). Parece ser que solamente los endurecedores D y E basados en DCPD-fenol tienen viscosidades inferiores a 20.000 mPa.s, el endurecedor F basado en novolaca de formaldehído-fenol exhibe una viscosidad mucho más elevada superior a 150.000 mPa.s

20 Tabla 5: Endurecedor híbrido con una relación en % en peso de DETA:resina fenólica de 40:60

Mezcla	D	E	F
DETA ¹⁾	40	40	40
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 1 ¹⁾	60	-	-
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 2 ¹⁾	-	60	-
Novolaca de fenol (Supraplast 3616) ¹⁾	-	-	60
Viscosidad del endurecedor a 25°C ²⁾	17700	11750	>15000

¹⁾ en % en peso; ²⁾ La viscosidad de la mezcla de amina/novolaca se determinó a 25°C utilizando un viscosímetro CAP 2000 con cono 6 a 500 rpm (norma ISO 3219).

25 Como se puede ver, la cantidad de resina fenólica depende principalmente del tipo de amina o mezcla de aminas, así como del tipo de resina fenólica utilizada para preparar el endurecedor híbrido y de la viscosidad/propiedades pretendidas para una aplicación dada. Habitualmente, es deseable tener endurecedores con viscosidades lo más bajas posibles para que cumplan con la legislación medioambiental sobre VOCs. Por lo tanto, los autores de la invención compararon las propiedades de endurecedores con viscosidades menores, por ejemplo en torno a 4000 mPa.s, composiciones que se listan en la Tabla 6 y cuyas propiedades se indican en la Tabla 7.

35 Tabla 6: Endurecedores híbridos con diferentes relaciones de DETA:resina polifenólica en torno a 4000 – 5000 mPa.s

Mezcla	G	H	I
DETA ¹⁾	45	45	50
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 1 ¹⁾	55	-	-
Novolaca de DCPD-fenol del ejemplo 2 ¹⁾	-	55	-
Novolaca de fenol (Supraplast 3616) ¹⁾	-	-	50
Viscosidad del endurecedor a 25°C ²⁾	4200	3750	4970

¹⁾ en % en peso; ²⁾ La viscosidad de la mezcla de amina/novolaca se determinó a 25°C utilizando un viscosímetro CAP 2000 con cono 6 a 500 rpm (norma ISO 3219).

5 Tabla 7: Propiedades de curado de los endurecedores híbridos de amina/novolaca de DCPD-fenol comparadas con el endurecedor de amina/novolaca de fenol-formaldehído:

Formulación	4	5	6
Resina epoxídica ¹⁾	80,26	80,26	81,88
Mezcla de amina/novolaca G) ²⁾	19,74	-	-
Mezcla de amina/novolaca H) ²⁾	-	19,74	-
Mezcla de amina/novolaca I) ²⁾	-	-	18,12
Viscosidad de la formulación a 25°C ³⁾	8000	8150	11500
Curado completo a 0°C (horas) ⁴⁾	5	7	6
Exención de polvo fino a 0°C (horas) ⁵⁾	9	16	>24
Curado completo a 5°C (horas) ⁴⁾	4	5	3,5
Exención de polvo fino a 5°C (horas) ⁵⁾	4	4,5	6
Curado completo a 23°C (horas) ⁴⁾	2	2	1
Exención de polvo fino a 23°C (horas) ⁵⁾	2	2	4

10 ¹⁾ GY250 con peso equivalente epoxi de EEW 186 en % en peso; ²⁾ en % en peso; ³⁾ La viscosidad de la formulación se determinó a 25°C utilizando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm; ⁵⁾⁶⁾ los tiempos de curado se midieron en un equipo Landolt utilizando láminas de vidrio revestidas con las formulaciones anteriores (véase el método antes descrito). El grosor del revestimiento medido sobre vidrio oscilaba entre 250-300 µm.

15 Como se puede observar, el tiempo de exención de polvo fino está mejorado para el endurecedor híbrido de novolaca de DCPD-fenol en comparación con el endurecedor híbrido de novolaca de fenol-formaldehído. Incluso a 23°C, la mezcla de endurecedores I con la supraplast muestra una cierta exudación y pegajosidad en comparación con los endurecedores híbridos de DCPD-fenol.

C) Resistencia química de mezclas de endurecedores híbridos combinados con resina epoxídica

20 La resistencia química se sometió a ensayo en revestimientos de aproximadamente 500 micras de espesor, aplicados sobre paneles de acero chorreados con arena Sa 2 ^{1/2}, que fueron curados durante 10 días a 23°C y a una humedad relativa del 50%. Las resistencias químicas de las mezclas de endurecedores híbridos de la invención DETA/DCPD-fenol se comparó con las de aminas no modificadas, por ejemplo DETA y también con las de híbridos DETA/novolaca de fenol-formaldehído, cuya relación se tomó en el límite superior de las composiciones reivindicadas en la solicitud WO 99/29757, por ejemplo, la relación amina/novolaca de fenol-formaldehído 75:25 (véase también la mezcla C anterior).

30 Primeramente, en la Tabla 8 se indican los resultados de la resistencia química de la amina DETA no modificada.

Tabla 8: Resistencia química del sistema puro DETA / Araldite GY250 (sistema no modificado)

Epóxido/ endurecedor Duración (d, w, m) ¹⁾	Araldite GY250: 90,04 partes / DETA: 9,96 partes														
	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11	12
HCl 20% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
HCl conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H ₂ SO ₄ 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
NH ₄ OH conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 95% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH 10% en peso	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH 5% en peso	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□

Para las Tablas 8 a 10:

- 5 ■ = resistente a, ✪F = superficie áspera finalmente atacada, ✪ = atacada por, □ = destruida por el producto químico

10 La resistencia química de los revestimientos producidos con las aminas anteriores que contienen Supraplast 3616 de aproximadamente 25% en peso (mezcla C), el límite superior que se menciona en la solicitud WO 99/29757 se indica en la Tabla 9. La resistencia química está mejorada cuando se compara con el sistema DETA puro, pero los revestimientos son ásperos (ligeramente atacados) al cabo de 3 días en el caso del producto químico muy agresivo de una disolución acuosa de ácido acético al 10% en peso.

15 Tabla 9: Resistencia química de DETA que contiene 25% en peso de resina novolaca Supraplast 3616 (mezcla C)

Epóxido/ endurecedor Duración (d, s, m) ¹⁾	Araldite GY250: 87,15 partes / DETA/supraplast 3616 [75/25]: 12,85 partes														
	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11 m	12 m
HCl 20% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
HCl conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H ₂ SO ₄ 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
NH ₄ OH conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 95% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH 10% en peso	✪	✪ F	✪	✪	✪	✪	✪	✪	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH 5% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Los valores de la resistencia química de las composiciones híbridas de la invención que contienen altas cantidades

de novolaca DCPD-fenol de aproximadamente 55% en peso (mezcla G) se proporcionan más abajo en la Tabla 10.

Tabla 10: Resistencia química de DETA que contiene 55% en peso de resina novolaca de DCPD-fenol (mezcla G)

Epóxido/ endurecedor Duración (d, s, m) ¹⁾	Araldite GY250:		80,26 partes /												
	DETA/DCPD-fenol 45/55:		19,74 partes												
	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11 m	12 m
HCl 20% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
HCl conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H ₂ SO ₄ 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
NH ₄ OH conc.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 95% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH 50% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH 10% en peso	■	■	■	■	■	■	☼	□	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH 5% en peso	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

5

REIVINDICACIONES

1.- Una composición curable, que comprende

a) una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula, y

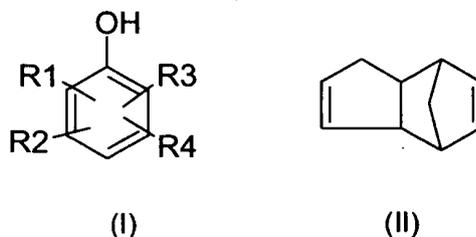
b) en calidad de agente de curado, un endurecedor híbrido que, a la temperatura ambiente de 20 +/-5°C, tiene una viscosidad menor que 20.000 mPa.s, en donde dicho endurecedor es una mezcla de

b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas con contenido en grupos imidazolina basadas en ácidos mono- o poli-básicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de compuestos de glicidilo, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos,

en donde dicho compuesto amínico contiene, por término medio y por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y

b2) una novolaca basada en DCPD-fenol, y en donde la novolaca de DCPD-fenol se utiliza en una cantidad de 1 a 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de endurecedores b1) y b2).

2.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la novolaca basada en DCPD-fenol es un producto de reacción de un compuesto fenólico de la fórmula general (I) con dicitlopentadieno (II):



en donde en la fórmula (I), R₁, R₂, R₃, R₄, independientemente uno de otro, son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen 1 a 15 átomos de carbono.

3.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde, como componente b1) se utiliza una amina seleccionada de aminas alifáticas, cicloalifáticas y aralifáticas.

4.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la amina se selecciona de m-xililendiamina, isofofonadiazina, trimetilhexametildiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, dietilendiamina y diaminodicitlohexitmetano.

5.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el carbonato cíclico se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno y carbonato de 1,2-butileno.

6.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente a) se selecciona de diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F, poliglicidil-éter de fenol polihídrico o novolacas de cresol, mono- o poli-glicidil-éter de alcoholes cicloalifáticos mono- o polihídricos, mono- o poli-glicidil-éter de alcoholes alifáticos mono- o polihídricos.

7.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente a) es una mezcla de una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula y un diluyente reactivo.

8.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente a) es una mezcla de una resina epoxídica que contiene, por término medio, más de un grupo epoxi por molécula y un carbonato cíclico.

9.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que, además, comprende aditivos inorgánicos y/u orgánicos seleccionados de aditivos para el control del flujo, agentes antiespumantes, agentes anti-pandeado, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores, plastificantes,

ignífugos, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos, pigmentos anticorrosivos y disolventes.

5 10.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el acelerador se selecciona de ácido salicílico, bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, nitrato de calcio.

11.- Un material curado, obtenido al curar una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

10 12.- Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para proporcionar revestimientos protectores y adhesivos.

13.- Uso de una mezcla de endurecedores b) en calidad de agente de curado que, a la temperatura ambiente de 20 +/-5°C, tiene una viscosidad menor que 20.000 mPa.s, en donde dicho endurecedor es una mezcla de

15 b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas con contenido en grupos imidazolina basadas en ácidos mono- o poli-básicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de compuestos de glicidilo, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos,

20 en donde dicho compuesto amínico contiene, por término medio y por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y

b2) una novolaca basada en DCPD-fenol, y en donde la novolaca de DCPD-fenol se utiliza en una cantidad de 1 a 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de endurecedores b1) y b2).