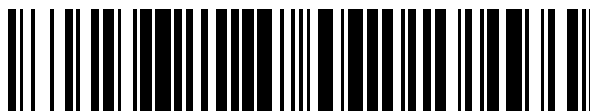


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 809**

51 Int. Cl.:  
**C08G 59/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09178262 .3**  
96 Fecha de presentación: **08.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2336213**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Composición de resina epoxídica poco viscosa con bajo "blushing"**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.10.2012**

73 Titular/es:  
**Sika Technology AG  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:  
**Burckhardt, Urs;  
Stadelmann, Ursula y  
Bütikofer, Pierre-André**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 388 809 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

Composición de resina epoxídica poco viscosa con bajo “blushing”.

### Sector técnico

5 La invención se refiere al sector de las composiciones de resinas epoxídicas, así como a sus utilizaciones, especialmente para recubrimientos, cubiertas y pinturas.

### Estado de la técnica

10 Las composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes y su aplicación como recubrimientos son conocidas. Se componen habitualmente de un componente de resina, el cual contiene una resina epoxídica, y un componente endurecedor, el cual presenta compuestos reactivos con grupos epoxi, de forma habitual predominantemente poliaminas. Los dos componentes se mezclan entre sí para su aplicación y endurecen a la temperatura ambiente. Los sistemas según el estado actual de la técnica presentan en la práctica algunas propiedades desventajosas.

15 Las resinas epoxídicas, especialmente los tipos mayormente extendidos basados en bis-fenoles, son líquidos viscosos o sustancias sólidas. Para su utilización en composiciones de dos componentes, para recubrimientos, habitualmente se diluyen para conseguir una buena miscibilidad de los dos componentes y una buena capacidad de elaboración a temperaturas ambiente. Para la dilución se emplean mucho epóxidos de baja viscosidad denominados diluyentes epoxídicos reactivos. Estos, sin embargo, son caros, actúan frecuentemente de forma muy irritante y pueden reducir de forma no deseada la resistencia del sistema endurecido. Las resinas epoxídicas se pueden diluir también con diluyentes orgánicos. Sin embargo, en este caso se trata habitualmente de compuestos orgánicos fácilmente volátiles (VOC; Volatile Organic Compound, los cuales durante y después de la elaboración de la composición de resina epoxídica llegan a la atmósfera por evaporación y representan un peligro para el ser humano y el medio ambiente, puesto que con frecuencia son ligeramente inflamatorios, producen emisión de olores y pueden provocar náuseas, daños para la salud y el medio ambiente.

20 Las poliaminas habitualmente empleadas como endurecedores, debido a su contenido de grupos amino primarios, presentan la gran desventaja de que con el gas dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del aire, en combinación con la humedad del aire, pueden formar sales estables de carbonato y de carbamato. Los endurecedores en base a tales poliaminas, generalmente no pueden ser almacenadas por ello abiertamente al aire, puesto que si no en los envases forman costras. Por otro lado, tales endurecedores también durante su aplicación en un recubrimiento – después de su mezcladura en la resina epoxídica y durante el endurecimiento – pueden absorber CO<sub>2</sub>, por lo cual aparecen efectos no deseados tales como una superficie pegajosa con enturbamientos o manchas hasta llegar a un endurecimiento incompleto. Estos efectos los denomina el experto en la materia como “blushing”. Para reprimir la formación de costras y el “blushing” y al mismo tiempo para su dilución las composiciones de resinas epoxídicas se les añade frecuentemente considerables cantidades de alcohol bencílico, por lo cual se crean de nuevo desventajas. Comparativamente, el alcohol bencílico es ciertamente de escaso olor y poco volátil, pero a pesar de ello representa un VOC, por lo que las composiciones que contienen alcohol bencílico no pueden ser declaradas como exentas de VOC. Las composiciones de resinas epoxídicas con un elevado contenido de alcohol bencílico tienden, además a la formación de burbujas, especialmente sobre sustratos porosos, tienen una reducida resistencia a la abrasión y se comportan mal en los ensayos de emisión en espacios interiores. Para suprimir el “blushing” se emplean igualmente alquifenoles tales como nonilfenol, los cuales sin embargo también son problemáticos por razones de toxicidad.

30 Generalmente, los grupos amino secundarios no muestran una reacción espontánea con CO<sub>2</sub>, respectivamente sus carbonatos y carbamatos no son estables. Por ello, las poliaminas con predominantemente grupos amino secundarios en composiciones de resinas epoxídicas no llevan apenas al “blushing”. Sin embargo, las poliaminas que presenten sólo grupos amino secundarios se emplean en contadas ocasiones, puesto que generalmente son de preparación compleja y llevan a tiempos de endurecimiento demasiado largos. Por el contrario, se utilizan frecuentemente poliaminas aductadas con diepóxidos, así como las denominadas poliamidoaminas. Las dos presentan junto a predominantemente grupos amino secundarios también grupos amino primarios, y muestran apenas “blushing”; pero son tan elevadamente viscosas que tienen que ser diluidas, lo cual conlleva nuevamente a las mencionadas desventajas.

### Exposición de la invención

35 Objeto de la presente invención es, por tanto, poner a disposición composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes, cuyo componente de resina presente una viscosidad bien manejable y que, en caso de su aplicación sobre superficies, muestren apenas efectos “blushing” y endurezcan dando recubrimientos cualitativamente buenos.

40 De manera sorprendente, se encontró que composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes según la reivindicación 1 solucionan este problema. Por una parte, el componente de resina es sorprendentemente de baja viscosidad, puesto que el aldehído es sorprendentemente muy tolerable con la resina epoxídica y la diluye bien, especialmente cuando el aldehído es líquido a la temperatura ambiente. Por otra parte, con la composición conforme a la invención apenas aparecen efectos “blushing” tampoco en su aplicación sobre una superficie, puesto que el aldehído, por reacción química, disminuye el contenido de grupos amino primarios al mezclar los componentes, de

5 tal manera que éstos ya no reaccionan con CO<sub>2</sub> de forma apreciable. En este caso, el aldehído se une covalentemente a la composición. En el endurecimiento se forman en gran medida transparentes, brillantes y exentas de pegajosidad, con excelentes propiedades mecánicas. De este modo, la invención posibilita especialmente recubrimientos de resinas epoxídicas de alto valor, los cuales no presentan o presentan un contenido claramente reducido de VOC y de diluyentes reactivos de epóxidos.

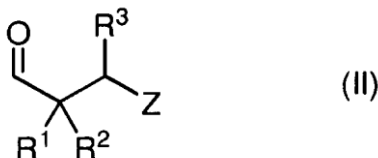
Otras formas de ejecución de la invención ventajosas son objeto de las demás reivindicaciones dependientes e independientes.

### Vías para la ejecución de la invención

Objeto de la invención es una composición de resina epoxídica de dos componentes, constituida por

10 un componente de resina **K1**, el cual contiene al menos una resina epoxídica y al menos un aldehído, y un componente endurecedor **K2**, el cual contiene al menos una poliamina **A1** con al menos un grupo amino primario, seleccionándose el aldehído del grupo constituido por

15 propanal, 2-metilpropanal, butanal, 2-metil-butanal, 2-etilbutanal, pentanal, pivalaldehído, 2-metilpentanal, 3-metilpentanal, 4-metil-pentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 2-metil-undecanal, do-decanal, metoxi-acetaldehído, ciclopropan-carboxialdehído, ciclo-pentan-carboxialdehído, ciclo-hexan-carboxialdehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal; 1-naftaldehído, benzaldehído, benzaldehído sustituido, especialmente los isómeros toluenaldehído, salicilaldehído y m-fenoxi-benzaldehído, aldehído cinámico y aldehídos de la fórmula (II)



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>

representan respectivamente o bien independientemente entre sí un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,

25 o representan juntos un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, el cual es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de C, eventualmente sustituido;

R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo arilalquilo o cicloalquilo o alquilo con 1 a 12 átomos de C, especialmente un átomo de hidrógeno; y

Z representa grupo éster, éter, amino terciario o amido hasta con 31 átomos de C, el cual eventualmente presenta adicionalmente oxígenos de éter.

30 Preferentemente, el componente de resina **K1** presenta un contenido de aldehído de al menos 1% en peso, preferentemente al menos 3% en peso.

La composición de resina epoxídica de dos componentes es especialmente adecuada como recubrimiento.

35 Nombres de sustancias que comienzan con "poli" tales como poliamina, polioli o poliepóxido, designan en el presente documento sustancias que formalmente contienen por molécula dos o más grupos funcionales de los que aparecen en su nombre. Como "diepóxido" se designan compuestos con dos grupos epoxídicos.

Como grupo "epoxídico" o "grupo epoxi" se designa en el presente documento el elemento estructural



Las líneas a trazos en las fórmulas de este documento representan respectivamente el enlace entre un sustituyente y el radical de la molécula correspondiente.

40 Como "glicidiléter" se designa en el presente documento un éter del 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol).

La abreviatura "EEW" representa en el presente documento "peso equivalente de epóxido".

Como grupo amino "primario" se designa en el presente documento un grupo NH<sub>2</sub>, ligado a un radical orgánico, y como grupo amino "secundario" se designa un grupo NH que está ligado a dos radicales orgánicos, los cuales también pueden ser conjuntamente parte de un anillo.

Como "temperatura ambiente" se designa en el presente documento una temperatura de 23°C

5 El término "diluir" designa en el presente documento la disminución de la viscosidad de un líquido.

Las referencias marcadas con negrilla tales como **K1**, **K2**, **A1**, **A2**, **ALD** o análogas en el presente documento sirven únicamente para su mejor lectura e identificación.

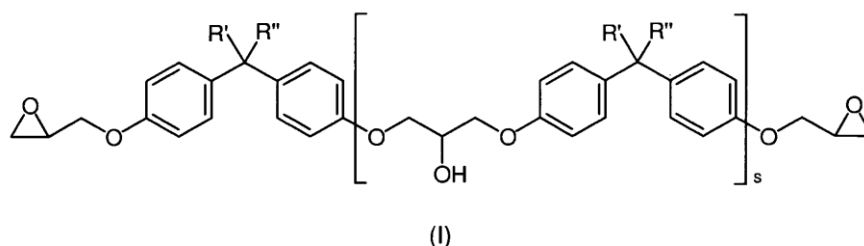
El componente de resina **K1** de la composiciones de resina epoxídica de dos componentes contiene al menos una resina epoxídica.

10 Como resina epoxídica son adecuadas las resinas epoxídicas habituales en la química de los epóxidos.

Estas se obtienen de manera conocida, por ejemplo por la oxidación de las correspondientes olefinas o por la reacción de epíclorhidrina con los respectivos polioles, polifenoles o aminas.

15 Particularmente adecuada como resina epoxídica son las denominados resinas líquidas de poliepóxido, designadas en lo sucesivo como "resina líquida". Estas presentan una temperatura de transición vítrea que se sitúa habitualmente por debajo de 25°C, en contraposición con las denominadas resinas sólidas que presentan una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C y que a 25°C se pueden fragmentar para dar polvos con capacidad de vertido.

En una forma de ejecución, en el caso de la resina líquida se trata de un poliepóxido aromático. Adecuados para ello son, por ejemplo, las resinas líquidas de la fórmula (I),



20 en donde R' y R'', representan respectivamente, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y s, en promedio, un valor de 0 a 1. Se prefieren aquellas resinas líquidas de la fórmula (I) en las que el índice x, en promedio, representa un valor inferior a 0,2.

25 En el caso de las resinas líquidas de la fórmula (I) se trata del diglicidil-éter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F, representando A acetona y F formaldehído, los cuales sirven como eductos para la preparación de estos bisfenoles. Según esto, una resina líquida de bisfenol-A presenta grupos metilo, una resina líquida de bisfenol-F presenta átomos de hidrógeno y una resina líquida de bisfenol-A/F presenta tantos grupos metilo como también átomos de hidrógeno como R' y R'' en la fórmula (I). En el caso del bisfenol-F también se pueden presentar isómeros de posición, derivados especialmente de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano.

30 Otras resinas líquidas aromáticas son los productos de glicidilación de

- derivados de dihidroxicinco tales como resorcina, hidroquinona y brencatequina;
- otros bisfenoles o polifenoles tales como bis-(4-hidroxi-3-metil-fenil)-metano; 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano (bisfenol-C), bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano (bisfenol-B), 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-pentano, 3,4-bis-(4-hidroxifenil)-hexano, 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-heptano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano (bisfenol-Z), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol-TMC), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno (bisfenol-P), 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2 propil]-benceno (bisfenol-M), 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis-(2-dihidroxinaft-1-il)-metano, bis-(4-dihidroxinaft-1-il)-metano, 1,5-dihidroxi-naftaleno, tris-(4-hidroxifenil)-metano, 1,1,2,2-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona;
- productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se mantienen bajo condiciones ácidas, tales como fenol-novolacas o cresol-novolacas, denominados también bisfenol-F-novolacas;

- aminas aromáticas tales como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina (MDA), 4,4'-metilendifenildi-(N-metil)-amina, 4,4'-[1,4-fenilen-bis-(1-metil-etiliden)]-bisanilina (bisanilina-P), 4,4'-[1,3-fenilen-bis-(1-metil-etiliden)]-bisanilina (bisanilina-M).

Como resina epoxídica también es adecuado un poliepóxido alifático o cicloalifático, tal como por ejemplo

- 5
- un glicidiléter de un diol de C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub> saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, tal como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, un polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol o dibromo-neopentilglicol;
  - un glicidiléter de un poliol, tri- o tetra-funcional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, tal como aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritrol, sorbita o glicerina, así como glicerina alcoxilada o trimetilolpropano alcoxilado;
- 10
- una resina líquida de bisfenol-A, -F ó -A/F hidrogenado, respectivamente los productos de glicidilación del bisfenol-A, -F ó -A/F hidrogenado;
  - un N-glicidil derivado de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, tales como triglicidilcianurato y triglicidilisocianurato, así como productos de reacción de epiclorhidrina e hidantoína.
- 15
- También son posibles como resina epoxídica un bisfenol-A, -F ó -A/F sólido, el cual está constituido de forma parecida como las resinas líquidas de la fórmula (I) ya mencionadas, pero en lugar del índice s presentan un valor de 2 a 12 y una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C..

20

Como resina epoxídica también son adecuadas finalmente las resinas epoxídicas procedentes de la oxidación de olefinas, por ejemplo de la oxidación de vinilciclohexeno, dicitopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatieno, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

Como resina epoxídica se prefieren resinas líquidas en base de un bisfenol, especialmente en base de bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, como los comercialmente adquiribles de Dow, Huntsman y Hexion, presentándose éstos eventualmente en combinación con resina sólida de bisfenol-A o resina epoxídica de bisfenol-F-novolaca.

25

La resina epoxídica puede contener un diluyente reactivo, especialmente un diluyente reactivo epoxídico. Como diluyentes reactivos epoxídicos son adecuados los mono- y poli-epóxidos de baja viscosidad tales como, por ejemplo los glicidiléter de fenoles mono- o poli-valentes y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos tales como, por ejemplo los poliglicidiléteres de di- o poli-oles ya mencionados, así como además especialmente fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, p-n-butil-fenilglicidiléter, p-terc-butil-fenilglicidiléter, nonil-fenilglicidiléter, alil-glicidiléter, butilglicidiléter, hexilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, así como glicidiléteres de alcoholes naturales tales como, por ejemplo, alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)-glicidiléter ó alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-glicidiléter. La adición de un diluyente reactivo a la resina epoxídica provoca una reducción de la viscosidad, así como – en estado endurecido de la composición de resina epoxídica – una reducción de la temperatura de transición vítrea y de los valores mecánicos.

30

El componente de resina **K1** contiene preferentemente solo un pequeño contenido de diluyente reactivo epoxídico o, especialmente, está exento de diluyente reactivo epoxídico.

35

El componente de resina **K1** de la composición de resina epoxídica de dos componentes contiene, además, al menos un aldehído tal como el que se ha descrito anteriormente.

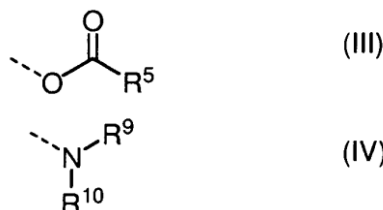
Como aldehído son especialmente adecuados, por una parte los aldehídos líquidos a la temperatura ambiente.

En los aldehídos de la fórmula (II) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> preferentemente representan respectivamente un radical metilo.

R<sup>3</sup> representa preferentemente un átomo de hidrógeno.

40

Z representa preferentemente un radical de la fórmula (III) ó (IV)



en donde

R<sup>5</sup> representa o bien un átomo de hidrógeno,

o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, especialmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster,

o un radical hidrocarburo mono- o poli-insaturado, lineal o ramificado con 5 a 30 átomos de C,

o un anillo aromático o heteroaromático con 5 a 6 miembros, eventualmente sustituido; y

5  $R^9$  y  $R^{10}$  representan respectivamente, o bien independientemente entre sí, un radical alifático monovalente, ciclolifático o arilalifático con 1 a 20 átomos de C, el cual contiene eventualmente heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,

o representan conjuntamente un radical alifático bivalente con 3 a 20 átomos de C, el cual es parte de un anillo heterocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos anulares, eventualmente sustituido, y que junto al átomo de oxígeno contiene eventualmente otros heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria.

10  $R^5$  representa preferentemente un radical alquilo con 6 a 30, preferentemente con 11 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, o representa un radical hidrocarburo mono- o poli-insaturado, lineal o ramificado con 6 a 30, preferentemente 11 a 30 átomos de C.

15 De forma particularmente preferida  $R^5$  representa un radical alquilo lineal o ramificado con 6 a 30, preferentemente con 11 a 30 átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo.

Preferentemente  $R^9$  y  $R^{10}$  representan respectivamente, independientemente entre sí, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo o alcoxi-etilo, o forman conjuntamente – incluyendo el átomo de nitrógeno – un anillo, especialmente un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o N-alquilpiperazina, estando este anillo eventualmente sustituido. De forma particularmente preferida  $R^9$  y  $R^{10}$  representan respectivamente, independientemente entre sí, un grupo bencilo o metoxietilo, o forman conjuntamente, incluyendo el átomo de nitrógeno, un anillo de morfolina.

Son preferidos los aldehídos de la fórmula (II) que a la temperatura ambiente son líquidos.

25 La mayoría de los aldehídos citados son líquidos a la temperatura ambiente. Pero se ha puesto de manifiesto que también los aldehídos sólidos a la temperatura ambiente diluyen muy bien el componente de resina **K1**, siempre que éste se caliente por encima de la temperatura de fusión del respectivo aldehído.

Los aldehídos de la fórmula (II), los cuales como radical Z presentan un radical de la fórmula (III) representan ésteres de 3-hidroxi-aldehídos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos 2,2-disustituídos, tales como especialmente 2,2-dimetil-3-hidroxi-propanal, con adecuados ácidos carboxílicos, siendo especialmente adecuados como ácidos carboxílicos los siguientes: ácidos carboxílicos alifáticos saturados tales como especialmente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido 2-etilcaprónico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprínico, ácido undecanoico, ácido laúrico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico; ácidos carboxílicos alifáticos mono insaturados tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico; ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados tales como ácido linoleico, ácido linoléico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico; ácidos carboxílicos cicloalifáticos tal como el ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos arilalifáticos como el ácido fenilacético; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido naftoico, ácido toluilico, ácido anísico; isómeros de estos ácidos; mezclas de ácidos grasos procedentes de la saponificación técnica de aceites y grasas naturales tales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de semilla de palma y aceite de palma; así como ésteres monoalquílicos y arílicos de ácidos dicarboxílicos como los que se obtienen de la esterificación simple de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisofthálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico y derivados parecidos de polietilenglicol, con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, homólogos superiores e isómeros de estos alcoholes. Son preferidos los ácidos carboxílicos con al menos 7 átomos de C, especialmente aquello con 12 a 31 átomos de C, especialmente ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico. Particularmente preferido es el ácido laúrico.

50 El aldehído se selecciona preferentemente del grupo constituido por 2-etilbutanal, pentanal, pivalaldehído, 2-metilpentanal, 3-metilpentanal, 4-metilpentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etil-hexanal, heptanal, octanal, metoxiacetaldehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal, benzaldehído, 1-naftaldehído, salicilaldehído y aldehídos de la fórmula (II), especialmente 3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-lauriloxipropanal, 2,2-dimetil-3-(N-morfolin)-propanal y 2,2-dimetil-3-bis-(metoxietil)-amino-propanal.

De forma particularmente preferida, el aldehído se selecciona del grupo constituido por benzaldehído, salicilaldehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal, 3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal y 2,2-dimetil-3-(N-morfolin)-propanal.

5 Especialmente preferidos como aldehído son los aldehídos de la fórmula (II), que como radical Z presentan un radical de la fórmula (III), en donde R<sup>5</sup> presenta 11 a 30 átomos de C, especialmente 11 a 20 átomos de C. Tales aldehídos se denominarán en lo sucesivo como aldehídos **ALD**. En el caso de los aldehídos **ALD** se trata de sustancias inodoras. Por una sustancia "inodora" se entiende una sustancia que para la mayoría de los seres humanos no es olfativa, es decir que no presenta olor apreciable alguno. En el caso de emplear este tipo de aldehídos **ALD** se puede acceder a componentes de resina **K1** que están exentos de olor y de VOC.

10 Preferido como aldehído **ALD** es el 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal.

El componente endurecedor **K2** de la composición de resina epoxídica contiene al menos una poliamina **A1** con al menos un grupo amino primario.

Adecuados como poliamina **A1** son especialmente las siguientes poliaminas;

15 - diaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, por ejemplo etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-Neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-heptanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11- undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H<sub>12</sub>-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de ellos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;

20 - diaminas primarias alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)politetrahidrofuran y otras politetrahidrofuran-diaminas con pesos moleculares en el intervalo de, por ejemplo, 350 a 2000, así como polioxilquilen-diaminas. Estas últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxilquilen-dioles y son adquiribles, por ejemplo bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre poliéteramina (de BASF) o bajo el nombre PC-Amine® (de Nitroil). Polioxilquilen-diaminas especialmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® 35 400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; poliéteramina D 230, poliéteramina D 400 y poliéteramina D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;

40 - triaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas tales como 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris-(aminometil)-benceno, 1,3,5-tris-(aminometil)-ciclohexano, tris-(2-aminoetil)-amina, tris-(2-aminopropil)-amina, tris-(3-aminopropil)-amina;

45 - polioxilquilen-triaminas primarias, las cuales representan típicamente productos de la aminación de polioxilquilen-trioles y que son adquiribles bajo el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre poliéteramina (de BASF) o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil) tales como, por ejemplo, Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-3000, poliéteramina T 403 y PC Amine® TA 403;

50 - poliaminas que presentan grupos amino terciarios tales como, por ejemplo, N,N'-bis-(aminopropil)-piperazina, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, N,N-bis-(3-aminopropil)etilamina, N,N-bis-(3-aminopropil)propilamina, N,N-bis-(3-aminopropil)ciclohexilamina, N,N-bis-(3-aminopropil)-2-etil-hexilamina, así como el producto de la doble cianoetilación y subsiguiente reducción de las aminas grasas, las cuales se derivan de ácidos grasos naturales, tales como N,N-bis-(3-aminopropil)-dodecilamina y N,N-bis-(3-aminopropil)-sebalquilamina, obtenible como Triameen® Y12D y Triameen® YT (de Akzo Nobel);

55 - poliaminas que presentan grupos amino secundarios tales como, por ejemplo, dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N'-dibutiletildiamina, N,N'-di-terc-butil-etildiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-

(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, 4,4'-trimetilen-dipiperidina, poliéteraminas N-alquiladas, por ejemplo los tipos Jeffamine® SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (de Huntsman);

- aductos de amina/poliepóxido, especialmente aductos de las citadas poliaminas con diepóxidos en relación molar de al menos 2/1, especialmente en relación molar de 2/1 a 6/1;
- 5 - así como poliamidoaminas, las cuales representan productos de la reacción de un ácido carboxílico mono- o poli-valente, respectivamente de sus ésteres o anhídridos, especialmente de un ácido graso dímero, y de una poliamina alifática, cicloalifática o arilalifática añadida en exceso estequiométrico, especialmente una polialquilenamina tal como, por ejemplo, DETA o trietilentetramina (TETA), especialmente las poliamidoaminas obtenibles comercialmente Versamid® 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur® 223, 250 y 848 (de Huntsman), Euretek® 3607, Euretek® 530 (de Huntsman), Beckopox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec);
- 10 - poliaminas **A2** con al menos un grupo amino primario y al menos dos grupos amino secundarios.

Como poliamina **A2** son especialmente adecuadas las siguientes:

- 15 - poliaminas alifáticas que presentan dos grupos amino primarios y al menos dos grupos amino secundarios, por ejemplo las denominadas polialquilenaminas tales como trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (denominadas "higher ethylenepolyamine", HEPA) y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina. Tales polialquilenaminas se preparan por ejemplo a partir de 1,2-dicloroetano y amoníaco, o a partir de la cianoetilación o cianobutilación y subsiguiente hidrogenación de poliaminas primarias;
- 20 - las denominadas polietileniminas (PEI); en este caso se trata de aminas polímeras ramificadas procedentes de la polimerización de etilenimina. Una polietilenimina adecuada presenta típicamente un peso molecular medio en el intervalo de 250 a 25.000 g/mol y contiene grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Las polietileniminas se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lupasol® (de BASF), por ejemplo los tipos Lupasol® FG, Lupasol® G20 y Lupasol® PR 8515;
- 25 - aductos de amina/poliepóxido, las cuales presentan al menos un grupo amino primario y al menos dos grupos amino secundarios, especialmente los aductos de polialquilenaminas con diepóxidos en una relación molar de al menos 2/1, especialmente en la relación molar de 2/1 a 6/1, siendo adecuada como polialquilenamina especialmente DETA, DPTA, BHMT, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, TETA, TEPA, PEHA, HEPA y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina;
- 30 - poliamidoaminas las cuales presentan al menos un grupo amino primario y al menos dos grupos amino secundarios, tales como por ejemplo el producto de reacción de un ácido carboxílico mono- o poli-valente, respectivamente de sus ésteres o anhídridos, y una polialquilenamina tal como por ejemplo DETA o TETA.

Preferidas como poliamina **A1** son las poliaminas **A2**, así como 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-Neodiamina), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,3-xililendiamina y di- y tri-aminas que contienen grupos éter procedentes de la aminación de polioxialquilen-di- y tri-oles con un peso molecular inferior a 500 g/mol, especialmente los tipos comerciales Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403 (de Huntsman).

Particularmente preferida es la poliamina **A1**, una poliamina **A2** con al menos un grupo amino primario y al menos dos grupos amino secundarios.

Preferentemente, la poliamina **A2** se selecciona del grupo constituido por TETA, TEPA, PEHA, HEPA, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina; aductos de DETA, DPTA, BHMT, TETA, TEPA, PEHA, HEPA o N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina con un diglicidiléter, especialmente un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F, bisfenol-A/F, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol o un polipropilenglicol; y poliamidoaminas.

Como poliamina **A1** también son adecuadas mezclas de diferentes poliaminas, especialmente las mezclas de al menos una poliamina **A2** y al menos otra poliamina con al menos un grupo amino primario.

La relación del número de grupos aldehído en el componente de resina **K1** en cuanto al número de grupos amino primarios en el componente endurecedor **K2** se sitúa preferentemente en el intervalo de 0.1 a 1.1.

Para en caso en que la poliamina **A1** solo presente un grupo amino secundario o incluso ninguno, la relación del número de grupos aldehído en el componente de resina **K1** en cuanto al número de grupos amino primarios en el componente endurecedor **K2** se sitúa preferentemente en el intervalo de 0.1 a 0.5.



Para en caso en que la poliamina **A1** presente al menos dos grupos amino secundarios – es decir se presente en forma de una poliamina **A2** - la relación del número de grupos aldehído en el componente de resina **K1** en cuanto al número de grupos amino primarios en esta poliamina **A2** en el componente endurecedor **K2** se sitúa preferentemente en el intervalo de 0.5 a 1.0, especialmente en el intervalo de 0.8 a 1.0.

- 5 El componente endurecedor **K2** de la composición de resina epoxídica de dos componentes puede contener junto a la poliamina **A1** otros compuestos reactivos frente a los grupos epoxídicos, especialmente compuestos que contienen grupos mercapto, tales como especialmente
- 10 - polímeros de polisulfuros líquidos terminados en mercaptano, conocidos por las marcas Thiokol® (de Morton Thiokol; obtenibles por ejemplo de SPI Supplies, o de Toray Fine Chemicals), especialmente de los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 y LP-2, así como también conocidos bajo las marcas Thioplast® ( de Akzo Nobel, especialmente los tipos G10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 y G 4:
  - polioxialquilen-éteres terminados en mercaptano, obtenibles por ejemplo por reacción de polioxialquilen-dioles y -trioles o bien con epiclorhidrina o con un óxido de alquileno, seguido de hidrógenosulfito de sodio;
  - 15 - endurecedores epoxídicos terminados en mercaptano, en forma de derivados de polioxialquileno, conocidos por la marca Capcure® (de Cognis), especialmente los tipos WR-8, LOF y 3-800;
  - poliésteres y ácidos tiocarboxílicos, por ejemplo tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilopropano, dimercaptoacetato de glicol, pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato), trimetilopropantri-(3-mercaptopropionato) y glicoldi-(3-mercaptopropionato), así como los productos de esterificación de polioxialquilen-dioles y -trioles, trimetilopropano etoxilado y poliéster-dioles con ácidos tiocarboxílicos tales como ácido tioglicólico y ácido 2- ó 3-mercaptopropiónico;
  - 20 - así como compuestos que presentan más grupos mercapto tales como, por ejemplo, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2,2'-(etilendioxi)-dietanotiol (trietilenglicol-dimercapto) y etanoditiol.
- 25 Tanto el componente de resina **K1** como también el componente endurecedor **K2** pueden contener más coadyuvantes y aditivos tales como, por ejemplo:
- disolventes, coadyuvantes de formación de película o extendedores tales como tolueno, xileno, metiletilcetona, 2-etoxietanol, 2-etoxi-etilacetato, alcohol bencílico, etilenglicol, butiléter de dietilenglicol, butiléter de dipropilenglicol, butiléter de etilenglicol, feniléter de etilenglicol, N-metilpirrolidona, butiléter de propilenglicol, feniléter de propilenglicol, difenilmetano, diisopropilnaftalina, fracciones del petróleo tales como tipos de Solvesso (de Exxon), resinas de hidrocarburos aromáticos, especialmente los tipos que contienen grupos fenol, sebacatos, ftalatos, ésteres fosfóricos y sulfónicos orgánicos y sulfinamidas;
  - 30 - diluyentes reactivos, por ejemplo diluyentes reactivos epoxídicos tales como los ya mencionados, aceite de soja epoxidado o aceite de linaza, compuestos que presentan grupos acetoacetato, especialmente polioles acetoacetilados, butirolactona, así como además isocianatos y siliconas que presentan grupos reactivos;
  - 35 - polímeros tales como, por ejemplo, poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), polímeros con grupos carboxilo, poliamidas, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-butadieno, homo- ó co-polímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y alquil(meta)acrilatos, especialmente polietileno clorosulfonado y polímeros que contienen flúor, melaminas modificadas con sulfonamida y ceras de Montana purificadas;
  - 40 - sustancias de carga orgánicas e inorgánicas, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, los cuales están recubiertos eventualmente con ácidos grasos, especialmente estearatos, barita (espato pesado), talco, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, dolomita, wallastonita, caolines, mica (silicato de aluminio-potasio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, cementos, yesos, cenizas volátiles, hollín, grafito, polvos metálicos tales como aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvo de PVC o esferas huecas;
  - 45 - fibras, por ejemplo de material sintético o vidrio;
  - pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio y óxidos de hierro;
  - 50 - aceleradores, los cuales aceleran la reacción entre los grupos amino y los grupos epoxídicos, por ejemplo ácidos o compuestos hidrolizables a ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecibencenosulfónico, ésteres de ácidos sulfónicos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido anteriormente citados; además, aminas terciarias tales como 1,4-

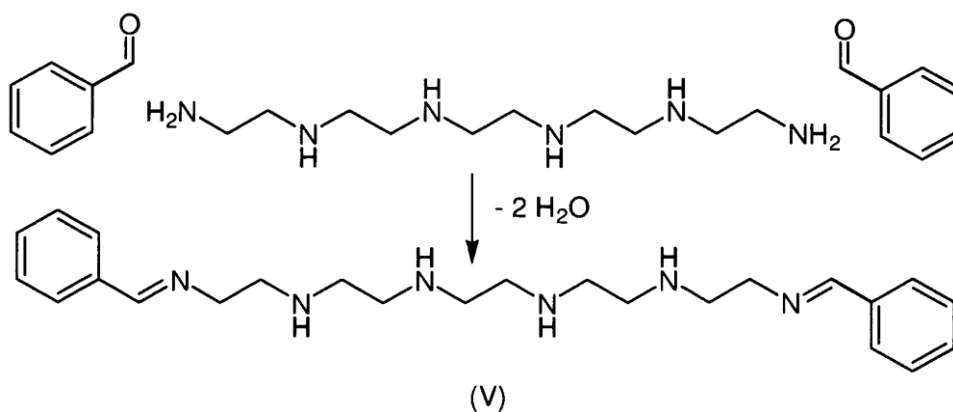
- 5 diazabicyclo[2.2.2]octano, bencildimetilamina,  $\alpha$ -metilbencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminopropilamina, sales de estas aminas terciarias, sales de amonio cuaternarias tales como, por ejemplo, cloruro de benciltrimetilamonio, fenoles, especialmente bisfenoles, resinas fenólicas y bases de Mannich tales como, por ejemplo, 2-(dimetilaminometil)-fenol y 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, fosfitos tales como, por ejemplo, di- y tri-fenilfosfitos, así como compuestos que presentan grupos mercapto, como los ya mencionados anteriormente;
- 10 - modificantes reológicos tales como especialmente agentes espesantes, por ejemplo filosilicatos tales como bentonita, derivados del aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirogénicos, éter de celulosa o polioxitilenos modificados en hidrófugos;
- 15 - mejoradores de la adherencia, por ejemplo organoalcoxisilanos tales como 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano o los correspondientes organosilanos con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi;
- 20 - estabilizantes contra la oxidación, calor, luz y radiación UV;
- 25 - sustancias ignífugas, especialmente compuestos tales como hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>); denominado también ATH para "trihidrato de aluminio", hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) denominado también MDH para "dihidrato de magnesio", sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido bórico (B(OH)<sub>3</sub>), borato de cinc, borato de melamina y cianurato de melamina; compuestos que contienen fósforo tales como fosfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), polifosfato de amonio, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, trifenilfosfato, difenilcresilfosfato, tricresilfosfato, trietilfosfato, tris-(2-etilhexil)fosfato, trioctilfosfato, mono-, bis- y tris-(isopropilfenil)fosfato, resorcinol-bis(difenilfosfato), oligómero de resorcinol-difosfato, tetrafenil-resorcinol-difosfito, etilendiamin-difosfato y bisfenol-A-bis(difenilfosfato); compuestos que contienen halógeno tales como cloroalquilfosfatos, especialmente tris-(cloroetil)fosfato, tris-(cloropropil)fosfato y tris-(dicloroisopropil)fosfato, difeniléteres polibromados, especialmente decabromo-difeniléter, óxido de difenilo polibromado, tris-[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propil]fosfato, tetrabromo-bisfenol-A, bis-(2,3-dibromopropiléter) de bisfenol-A, resinas epoxídicas bromadas, etilen-bis(tetrabromoftalamida), etilen-bis(dibromo-norbornandicarboximida), 1,2-bis-(tribromofenoxi)etano, tris-(2,3-dibromopropil)isocianurato, tribromofenol, hexabromo-ciclododecano, bis-(hexaclorociclopentanodieno)ciclooctano y cloroparafinas; así como combinaciones de un compuesto que contiene halógeno y trióxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o pentóxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- 30 - sustancias con actividad de superficie tales como por ejemplo agentes reticulantes, agentes de control de flujo, agentes desaireadores o desespumantes;
- 35 - biocidas tales como algicidas, fungicidas o sustancias inhibitoras del crecimiento de hongos.
- 35 Preferentemente, la composición de resina epoxídica de dos componentes contiene otros coadyuvantes y aditivos, especialmente reticulantes, agentes de control de flujo, desespumantes, estabilizantes, pigmentos y aceleradores, especialmente ácido salicílico o 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol.
- 40 Preferentemente, la composición de resina epoxídica de dos componentes presenta menos del 10% en peso, preferentemente menos del 5% en peso de alcohol bencílico. Especialmente, la composición de resina epoxídica de dos componentes está exenta de alcohol bencílico.
- El componente de resina **K1** y el componente endurecedor **K2** se pueden almacenar respectivamente en un envase o disposición adecuada, tal como, por ejemplo un bidón, un contenedor, una bolsa, un cubo, una lata, un cartucho o un tubo, antes de su aplicación, durante varios meses hasta un año y más, sin que se modifiquen de manera relevante para su empleo sus respectivas propiedades.
- 45 Para la aplicación de la composición de resina epoxídica de dos componentes se mezclan entre sí el componente de resina **K1** y el componente endurecedor **K2**. La relación de mezclado entre el componente de resina **K1** y el componente endurecedor **K2** se elige preferentemente de tal modo que los grupos reactivos frente a los grupos epoxídicos en el componente endurecedor **K2** se encuentren en una relación adecuada respecto a los grupos epoxídicos en el componente de resina **K1**.
- 50 De manera adecuada, la relación del número de grupos reactivos frente a los grupos epoxídicos en el componente endurecedor **K2** respecto al número de grupos epoxídicos en el componente de resina **K1** se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5, especialmente 0,8 a 1,2, no contándose con los grupos reactivos frente a grupos epoxídicos tantos grupos amino primarios, como grupos aldehído haya presentes en el componente de resina **K1**.
- 55 Al experto en la materia le es conocido, que los grupos amino primarios son difuncionales frente a los grupos epoxídicos y que, por tanto, un grupo amino primario cuenta como dos grupos reactivos frente a los grupos epoxídicos.

En proporciones ponderales, la relación de mezcla entre el componente de resina **K1** y el componente endurecedor **K2** se sitúa habitualmente en el intervalo de 1:10 hasta 10:1.

La mezcla de los dos componentes se efectúa mediante un procedimiento adecuado; puede tener lugar de forma continua o por lotes. En caso de que la mezcla tenga lugar antes de la aplicación, hay que tener cuidado que entre la mezcla de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, puesto que por ello se pueden llegar a producir perturbaciones tales como, por ejemplo, una constitución de la adherencia al sustrato ralentizada o incompleta. La mezcla se efectúa especialmente a la temperatura ambiente, la cual típicamente se sitúa en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, preferentemente a aproximadamente 10 a 30°C.

Con la mezcla de los dos componentes comienza, por reacción química, el endurecimiento de la composición de resina epoxídica descrita.

En este caso, en la composición mezclada reaccionan rápidamente, por una parte los grupos aldehído del aldehído del componente de resina **K1**, con los grupos amino primarios de la poliamina **A1** del componente endurecedor **K2**, bajo la formación de grupos aldímico y agua (reacción de condensación). De esta manera, los grupos amino primarios de la poliamina **A1**, que ya han reaccionado, ya no están después disponibles en gran medida para una reacción con grupos epoxídicos en las condiciones de reacción dadas. A modo de ejemplo, en el siguiente esquema de formulación (V) se representa para su ilustración la reacción de benzaldehído con PEHA en la relación molar 2:1.



En este caso, después de la reacción se obtiene formalmente un endurecedor con cuatro grupos amino secundarios, el cual está exento de grupos amino primarios. El agua formada en la reacción de condensación permanece en la composición mezclada y puede ejercer allí, durante el endurecimiento, en ciertas condiciones, una influencia aceleradora. Dependiendo de la humedad ambiental y de la temperatura, el agua se evapora más o menos rápidamente de la composición.

Por otra parte, los NH-hidrógenos existentes en la composición mezclada y otros grupos reactivos frente a grupos epoxídicos, eventualmente presentes, comienzan a reaccionar con los grupos epoxídicos con apertura de su anillo (reacción de adición). Como resultado de estas reacciones la composición se polimeriza y, con ello, endurece. Se observa, que la composición de resina epoxídica de dos componentes descrita, a pesar de su escaso contenido de grupos amino primarios, endurece de forma asombrosamente rápida, también a temperaturas relativamente bajas en el intervalo de 5 a 10°C.

El endurecimiento tiene lugar especialmente a la temperatura ambiente, que se sitúa típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, preferentemente a aproximadamente 10 a 30°C.

El endurecimiento se extiende típicamente durante algunos días hasta semanas, hasta que bajo las condiciones dadas haya finalizado ampliamente. La duración depende entre otros factores de la temperatura, de la reactividad de los ingredientes y de su estequiometría, así como de la presencia de aceleradores.

Así, la presente invención describe también una composición endurecida, la cual se obtiene por mezcla del componente de resina **K1** y del componente endurecedor **K2** de una composición de resina epoxídica de dos componentes, tal como se ha descrito anteriormente.

Una clara referencia de que el aldehído durante el endurecimiento de la composición de resina epoxídica de dos componentes se une covalentemente al polímero endurecido a través de grupos aldímico, resulta de la observación de que en las composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes conformes a la invención, poco después de la mezcla de los dos componentes, ya no es visible en el espectro IR la banda típica del respectivo grupo aldehído en el intervalo de 1750 a 1650 cm<sup>-1</sup>, mientras que en el intervalo de 1680 a 1620 cm<sup>-1</sup> es claramente detectable y unívoca la típica banda correspondiente al respectivo grupo aldímico.

5 Si la composición de resina epoxídica descrita se aplica en superficie, es decir en forma de fina película sobre un sustrato, con un espesor de capa típicamente de aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 5 mm, al endurecer se origina una película en gran medida transparente, brillante y exenta de pegajosidad, la cual en lo referente a dureza y viscosidad, así como adherencia a la base es de excelente calidad. Por el contrario, las correspondientes composiciones del estado actual de la técnica, las cuales no contienen aldehído alguno en el componente de resina **K1**, endurecen dando películas con defectos de superficie dependientes del "blushing" tales como aspereza, manchas, turbidez y pegajosidad.

La aplicación de la composición de resina epoxídica descrita se efectúa sobre al menos un sustrato, siendo particularmente adecuados como sustrato los siguientes:

- 10 - vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol;
- metales o aleaciones tales como aluminio, acero, hierro, metales no féreos, metales cincados;
- cuero, textiles, papel, madera, materiales de madera ligados con resina, materiales compuestos textil-resina o otros denominados polímero-composites;
- 15 - materiales sintéticos tales como cloruro de polivinilo (PVC blando y duro), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (Sheet Moulding Compounds), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, poli(metilmacrilato) (PMMA), poliéster, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), pudiendo estar tratados en superficie los materiales sintéticos, preferentemente mediante plasma, corona o llama;
- 20 - sustratos recubiertos tales como metales o aleaciones recubiertos con polvo; así como pinturas y lacas.

En caso necesario, antes de la aplicación de la composición de resina epoxídica los sustratos pueden ser tratados previamente. Tales tratamientos previos abarcan especialmente procedimientos de limpieza químicos y/o físicos, por ejemplo lijado, chorreado con arena, chorreado con bolas, cepillado o análogos, aspirándose en esta caso, ventajosamente, el polvo producido, así como mediante el tratamiento con limpiadores o disolventes o la deposición de un inductor de adherencia, de una solución inductora de adherencia o de una imprimación.

25 La composición de resina epoxídica de dos componentes es especialmente adecuada para aplicaciones de superficie.

30 La composición de resina epoxídica de dos componentes descrita se puede emplear especialmente como revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura, laca, imprimación o como primera capa, así como pegamento, material de sellado o pasta de relleno. En estas utilizaciones se aprecian sus excelentes propiedades tales como impermeabilidad al agua, protección contra la corrosión, adherencia, estabilidad frente a los productos químicos y/o dureza y tenacidad. Su utilización puede tener lugar; por ejemplo, para la construcción sobre tierra o subterránea, por ejemplo como recubrimiento de pavimentos o revestimiento ya sea en recintos interiores tales como oficinas, naves industriales, gimnasios o recintos frigoríficos o en espacios exteriores para balcones, terrazas, lugares de techados para aparcamiento, puentes o tejados, así como recubrimiento de protección para hormigón o metales, especialmente como pintura anticorrosiva. Además, se puede emplear para el acabado o la reparación de bienes industriales o de consumo.

La composición de resina epoxídica de dos componentes descrita presenta diversas ventajas.

40 Por una parte, el componente de resina **K1** es de viscosidad relativamente baja, puesto que la resina epoxídica se diluye asombrosamente bien por el aldehído, especialmente cuando éste es líquido a la temperatura ambiente. Para un recubrimiento es una premisa importante una profunda viscosidad de base para garantizar un buen comportamiento a la fluencia y, con ello, una buena capacidad de aplicación. Las resinas diepoxídicas líquidas presentan típicamente una viscosidad más bien elevada y para su aplicación en recubrimientos tienen que ser habitualmente diluidas. Los diluyentes epoxídicos habitualmente empleados para la dilución en el estado actual de la técnica son caros, actúan frecuentemente de manera irritante y pueden provocar alergias. El efecto de dilución del aldehído hace posible el renunciar amplia o totalmente al empleo de diluyentes epoxídicos reactivos o especialmente a disolventes. Además, en caso deseado es sensiblemente más fácil pigmentar el componente de resina **K1**, si éste tiene una baja viscosidad.

50 La presencia del aldehído en el componente de resina **K1** y, en todo caso, de una pigmentación del componente de resina **K1** provocan, además, un aumento de volumen de la misma, lo cual puede ser una gran ventaja para el ajuste de una relación de mezcla adecuada a la práctica. Para una aplicación como recubrimiento el componente endurecedor se vierte frecuentemente en el envase del componente de resina, y allí se mezclan ambos y se aplican desde allí. En el caso de una aplicación de este tipo, es ventajoso que la relación de mezcla se ajuste de tal modo, que el componente de resina presente un volumen más bien elevado y el componente endurecedor un volumen más bien pequeño, puesto que si no el componente de resina se tiene que envasar en un envase con

relativamente mucho espacio vacío, lo que tiene como consecuencia altos costes de envase y de mucho espacio a ocupar para el almacenamiento y transporte.

El empleo de los aldehídos **ALD** inodoros descritos presenta ventajas adicionales. Se trata en este caso de sustancias exentas de olor con un peso molecular relativamente elevado y un efecto diluyente sorprendentemente bueno, las cuales no se consideran como VOC. Por ello, se puede acceder a componentes de resina **K1** que están exentos de olor y de VOC, y en los cuales en ciertas condiciones se puede renunciar totalmente a un diluyente epoxídico reactivo.

Por otra parte, con la composición descrita apenas aparecen efectos "blushing", especialmente en caso de la aplicación sobre una superficie. Esto se debe supuestamente a que al mezclar los componentes el aldehído rebaja el contenido de grupos amino primarios, por la reacción química descrita, en tal medida que éstos ya no pueden reaccionar apreciablemente con CO<sub>2</sub>. Sorprendentemente, a pesar de que se suprime la separación del agua de condensación y con ello, la falta presión sobre el equilibrio de la reacción, esta reacción tiene lugar rápidamente y en tal medida, que los grupos amino primarios perteneciente estequiométricamente al aldehído no tienen suficiente tiempo para reaccionar con CO<sub>2</sub>. Esto es también válido en condiciones de reacción desfavorables, es decir favorables al blushing, a saber en caso de baja temperatura de endurecimiento y elevada humedad ambiental.. Por ello, es posible renunciar amplia o totalmente a la adición de los aditivos del estado actual de la técnica, que rebajan el blushing, los cuales en el endurecimiento no se unen covalentemente a la composición y son evacuados como VOC en forma de gas, como por ejemplo el alcohol bencílico.

Por el contrario, el aldehído en la reacción se une covalentemente a los grupos amino primarios y permanece así de forma duradera en la composición endurecida, también en presencia de agua. De este modo, í no se llega apenas a una expulsión de gases del aldehído de la composición en vías de endurecimiento o endurecida, lo que repercute muy favorablemente sobre los valores de emisión, así como sobre la resistencia al desgaste de la composición endurecida. Así, la composición descrita se puede aplicar también ventajosamente en espacios interiores.

El agua formada en la reacción entre aldehído y grupos amino primarios puede acelerar el endurecimiento.

En el endurecimiento de la composición descrita se originan películas en gran medida transparentes, brillantes o ligeramente opacas y exentas de pegajosidad, las cuales presentan excelentes propiedades mecánicas tales como elevada dureza, buena resistencia a los arañazos y buena viscosidad, así como una buena adherencia a diferentes sustratos.

Así, con la composición descrita se pueden obtener sistemas de resina epoxídica de dos componente de alto valor, los cuales después de su endurecimiento presentan tan sólo un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles VOC o están exentos de VOC:

Un aspecto esencial de la invención es que el aldehído es una parte constitutiva del componente de resina **K1** y no del componente endurecedor **K2**. Si se empleara el aldehído como parte constitutiva del componente endurecedor **K2**, se perdería por una parte su efecto diluyente en el componente de resina; por otra parte, en la aplicación en una superficie de una composición de resina epoxídica de este tipo, no conforme a la invención, se formarían películas claramente peores cualitativamente.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de un aldehído para la dilución de una resina epoxídica o de una composición de resina epoxídica, siendo adecuado como aldehído los aldehídos anteriormente descritos, especialmente benzaldehído o un aldehído de la fórmula (II).

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para disminuir los efectos blushing en el endurecimiento de una composición de resina epoxídica de dos componentes, cuyo componente endurecedor contiene al menos una poliamina con al menos un grupo amino primario, según el cual al componente endurecedor se añade un aldehído. Como poliamina con al menos un grupo amino primario son adecuadas las poliaminas **A1** anteriormente descritas, especialmente las poliaminas **A2** anteriormente descritas con al menos un grupo amino primario y al menos dos grupos amino secundarios. Adecuado como aldehído son los aldehídos anteriormente descritos, especialmente benzaldehído o un aldehído de la fórmula (II).

## Ejemplos

### 1. Descripción de los métodos de medición

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono-placas Rheotec RC30 (diámetro del cono 50 mm; ángulo del cono 1°, distancia entre punta del cono-placas 0,05 mm, velocidad de cizalla 10 a 100 s<sup>-1</sup>).

### 2. Materias primas utilizadas

Araldite® GY (Huntsman)                    bisfenol-A-diglicidiléter, EEW aproximadamente 187,5 g/Eq

Araldite® DY-E (Huntsman)                monoglicidiléter de un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, EEW aproximadamente 290 g/Eq

Araldite® HY-960 (Huntsman)	2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol
Jeffamine® D-230 (Huntsman)	Polipropilenglicol-diamina, peso molecular medio aprox. 240 g/mol
Pentaetilenhexamina (delamina ("PEHA"))	técnica, peso molecular aproximadamente 232 g/mol índice de amina aproximadamente 1220 mg KOH/g
Tetraetilenpentamina (delamina ("TEPA"))	técnica, peso molecular aproximadamente 189 g/mol índice de amina aproximadamente 1350 mg KOH/g
N4-amina(BASF) ("N4-amina")	N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, peso molecular 174 g/mol
Dietilentriamina (delamina) ("DETA")	técnica, peso molecular aproximadamente 103 g/mol
Isoforondiamina (Evonic) ("IPDA")	1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, peso molecular 170 g/mol
meta-xililendiamina (Mitsubishi) Gas Chem.) ("MXDA")	1,3-bis(aminometil)-benceno, peso molecular 136 g/mol
"AP-Ald"	3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal
"EH-Ald"	2-etil-hexanal
"LP-Ald"	2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal
"MP-Ald"	2,2-dimetil-3-(N-morfolin)-propanal
"PP-Ald"	2,2-dimetil-3-fenilpropanal

### 3. Preparación de composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes

#### **Ejemplos comparativos 1 a 4 y ejemplos 5 a 7**

5 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado (por mezcladura, siempre que los componentes consistían en más de un ingrediente) n **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 1, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y a continuación se mezclaron el **componente de resina** con el **componente endurecedor** mediante un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc). Con las composiciones mezcladas se aplicó sobre una placa de vidrio una película en un grosor de 500 µm y ésta se almacenó a 23°C y 50% de humedad relativa (=clima normal, en lo sucesivo abreviado con "NK"), respectivamente se endureció. Tras 4 semanas se evaluó el aspecto de la película. Como "exento de faltas" se evaluó una película transparente y que presentaba una superficie dura, brillante y exenta de pegajosidad sin estructura. Por "estructura" se designa en este caso cualquier forma de dibujo o marca sobre la superficie. Además, se determinó la dureza König (dureza de péndulo según König, medida según DIN EN ISO 1522) de las películas después de 14 días ("dureza König (14d)", respectivamente después de 4 semanas ("dureza König (4W)", respectivamente después de 5 meses ("dureza König (5mt)"). El olor de la composición mezclada se evaluó dos veces olfativamente por la nariz a una distancia de 1 cm, la primera vez 15 minutos después de la mezcladura de los dos componentes ("olor (15')") y la segunda vez después de un tiempo de endurecimiento de 4 semanas ("olor (4 w)").

Los resultados se indican en la Tabla 1:

Ejemplo	1 (comp.)	2 (comp.)	3 (comp.)	4 (comp.)	5	6	7
<b>Componente de resina:</b>							
Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Alcohol bencílico	-	-	-	27,0	-	-	-
benzaldehído	-	-	-	-	53,0	70,8	106,0
<b>Componente endurecedor:</b>							
PEHA	29,0	-	-	29,0	58,0	-	-
TEPA	-	27,0	-	-	-	63,0	-
N4-amina	-	-	29,0	-	-	-	87,0
Olor (15')	amina	amina	amina	Amina	amina	amina	Amina
Olor (4 w)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	Ninguno
Dureza König (4W)	n.m <sup>1</sup>	n.m <sup>1</sup>	n.m <sup>1</sup>	151 s	163 s	130 s	70 s
Aspecto	msk	Msk	Msk	kgB	ff	ff	Ff

Tabla 1: Composición y propiedades de los ejemplos comparativos 1 a 4 y de los ejemplos 5 a 7

“Comp.” representa “comparativo”      “n.m” representa “no medible”

“amina” representa “huele levemente a amina”

5 “msk” representa “mate, estructura fuerte, recubrimiento pegajoso”

“kgB” representa “transparente y brillante, pero con muchas finas burbujas en la película”

“ff” representa “exento de faltas”      <sup>1</sup> el recubrimiento falsea las medidas

10 A partir de los ejemplos comparativos 1 a 3 se puede ver que las composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes aplicadas en una superficie, las cuales como endurecedor contienen PEHA, TEPA ó N4-amina tienden en el endurecimiento en NK a un fuerte blushing, lo que conlleva a películas endurecidas de mala calidad. A partir del ejemplo comparativo 4 se puede ver que la adición de alcohol bencílico reprime ciertamente el blushing, pero en el endurecimiento se forman burbujas.

15 A partir de los ejemplos comparativos 5 a 7 se puede ver que el benzaldehído del **componente endurecedor** impide el “blushing” en el endurecimiento, y que las composiciones mezcladas poco tiempo después de la mezcladura de los dos componentes ya no huelen respectivamente a benzaldehído, aun cuando el benzaldehído es una sustancia de olor fuerte y típicamente a almendras, que incluso en concentraciones mínimas se puede apreciar.

#### Ejemplo 8 y ejemplos comparativos 9, 10 y 11

20 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado un **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 2, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se mezclaron tal como se describe para el ejemplo 5. Con las composiciones mezcladas se aplicaron respectivamente tres películas sobre respectivamente una placa de vidrio con un grosor de 500 µm, y estas placas de vidrio se almacenaron en diferentes condiciones, respectivamente se endurecieron. Las tres películas fueron pesadas directamente después de su aplicación, después se dejaron durante 4 días en NK (“(4d)”) y, después, por nueva pesada se determinó la pérdida de peso (en % en peso referido al peso inicial directamente después de su aplicación). Cada una de las tres placas se dejó en NK – indicado en la tabla con “almacenamiento en KN” – y después de 28 días se determinó nuevamente la pérdida de peso (“(28d)”), referido al mismo peso inicial, mediante una nueva pesada. Las otras dos placas de vidrio se almacenaron en un horno con circulación de aire a 80°C. Después de respectivamente 3, 7 y 14 días y después de un enfriamiento de 2 horas en KN, se determinó la pérdida

de peso (“(3d)”, respectivamente “(7d)” respectivamente “(14d)”), referido al mismo peso inicial, mediante nueva pesada. De la misma manera como se describe para el ejemplo 5 se determinaron el aspecto y la dureza König de las placas.

Los resultados se indican en la tabla 2.

5

<b>Ejemplo</b>	<b>8</b>	<b>9 (comp.)</b>	<b>10 (comp.)</b>	<b>11 (comp.)</b>
<b>Componente de resina:</b>				
Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2
Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8
Benzaldehído	53,0	-	-	-
Alcohol bencílico	-	27,0	43,3	-
<b>Componente endurecedor:</b>				
PEHA	58,0	29,0	-	-
DETA	-	-	20,6	-
IPDA	-	-	-	42,5
Alcohol bencílico	-	-	-	47,2
Acido salicílico	-	-	-	4,7
Contenido de alcohol bencílico	-	10,5% en peso	16,5% en peso	16,1% en peso
Contenido teórico de agua <sup>1</sup>	2,9% en peso	-	-	-
<b>Almacenamiento en NK:</b>				
Pérdida de peso	1,5% /4d) 1,5% (28d)	1,3% /4d) 1,3% (28d)	2,7% /4d) 3,7% (28d)	1,9% /4d) 2,3% (28d)
Aspecto	exento de faltas	transparente, finas burbujas	transparente, finas burbujas	exento de faltas
Dureza König (4w)	165 s	151 s	122 s	160 s
<b>Almacenamiento a 80°C:</b>				
Pérdida de peso	4,5% (3d) 5,1% (7d) 5,1% (14d)	7,6% (3d) 8,5% (7d) 8,9% (14d)	15,1% (3d) 16,0% (7d) 16,8% (14d)	8,8% (3d) 10,5% (7d) 12,0% (14d)
Aspecto	amarillo, algo mate	amarillento, mayores burbujas	amarillento, mayores burbujas	amarillento
Dureza König (14d)	189 s	n.m <sup>2</sup>	n.m <sup>2</sup>	182 s

Tabla 2: Composición y propiedades del ejemplo 8 y de los ejemplos comparativos 9 a 11



“n.m.” representa “no medible”

<sup>1</sup> de la formación de aldimina

<sup>2</sup> las burbujas falsean las mediciones

5 A partir de la tabla 2 se puede ver que el ejemplo 8 conforme a la invención en el almacenamiento a 80°C sólo pierde un poco más del agua formada en la reacción del benzaldehído con los grupos amino primario de PEHA . Esta pequeña pérdida de peso es una clara indicación de que el benzaldehído se ha unido al polímero epoxídico endurecido y que, por ello, no se evapora. Por el contrario, los ejemplos comparativos 9 a 11 en el almacenamiento a 80°C pierden sensiblemente más peso. Puesto que el alcohol bencílico no se une al polímero epoxídico, se evapora en una gran parte de las películas. En los ejemplos comparativos 9 y 10, que ya presentaban burbujas en la película, a 80°C de almacenamiento éstas se hicieron claramente mayores.

10 **Ejemplos comparativos 12 y 13 y ejemplos 14 a 18**

15 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado un **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 3, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se mezclaron tal como se describe para el ejemplo 5. Con las composiciones mezcladas se aplicó respectivamente una película con un grosor de 500 µm sobre una placa de vidrio y ésta se almacenó en NK, respectivamente se endureció. Después de 5 meses se determinó el aspecto de las películas y la dureza König de la misma manera como se ha descrito para el ejemplo 5.

Los resultados se indican en la tabla 3.

La aldimina-1 PEHA se preparó de la siguiente manera:

20 Se dispusieron previamente 29 partes en peso de PEHA, bajo agitación se añadieron gota a gota 26,6 partes en peso de benzaldehído y, a continuación, a 80°C y en vacío se separó de la mezcla de reacción durante una hora el agua formada.

25 A partir de la tabla 3 se puede ver que la dosificación de benzaldehído de los ejemplos 14 a 16 es lo suficientemente elevada para impedir en gran medida los efectos “blushing” durante el endurecimiento, mientras que las películas de los ejemplos 17 y 18 presentan indicios de un ligero blushing. Además, se puede ver que las películas de los ejemplos 15 y 16 presentan los valores más elevados. Las películas de los ejemplos 17 y 18 presentan una menor dureza, presuntamente también por los efectos de un ligero “blushing”.

Ejemplo	12	13	14	15	16	17	18
	(comp.)	(comp.)					
<b>Componente de resina:</b>							
Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Benzaldehído	-	-	53,0	43,4	35,4	28,5	22,7
<b>Componente endurecedor:</b>							
PEHA	-	58,0	58,0	52,7	48,3	44,6	41,4
Benzaldehído	-	53,0	-	-	-	-	-
PEHA-aldimina-1	102,0	-	-	-	-	-	-
Aldehído / NH <sub>2</sub> <sup>1</sup>	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6
Dureza König (5mt)	167 s	171 s	185 s	193 s	197 s	167 s	134 s
Aspecto	algo turbio, algo pegajoso	alago turbio	exento de faltas	exento de faltas	mínimo turbio	algo turbio, algo pegajoso	algo turbio, algo pegajoso

Tabla 3: Composición y propiedades de los ejemplos comparativos **12** y **13** y de los ejemplos **14** a **18**

<sup>1</sup> relación del número de grupos aldehído a número de grupos amino primarios.

5 Los ejemplos comparativos **12** y **13** contienen benzaldehído como parte integrante del componente endurecedor en lugar del componente de resina, habiéndose separado en el ejemplo comparativo **12** el agua que aparece en la formación de la aldimina. Pero las respectivas películas endurecidas son de peor calidad que la película endurecida del ejemplo **14**, tanto en lo referido al aspecto como también a la dureza.

**Ejemplos 19 a 24**

10 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado un **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 4, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se mezclaron tal como se describe para el ejemplo 5. Con las composiciones mezcladas se aplicó respectivamente una película con un grosor de 500 µm sobre una placa de vidrio y ésta se almacenó en NK, respectivamente se endureció. Después de 4 semanas se determinó el aspecto de las películas y la dureza König de la misma manera como se ha descrito para el ejemplo 5.

15 Los resultados se indican en la tabla 4

Ejemplo	19	20	21	22	23	24
<b>Comp. de resina:</b>						
Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	187,5	187,5	167,2
Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	-	-	31,8
Benzaldehído	47,8	47,8	47,8	-	-	17,1
LP-ald	-	-	-	71,0	47,3	-
<b>Comp. endurecedor:</b>						
PEHA	52,2	52,2	52,2	29,0	-	-
IPDA	4,25	-	-	21,25	28,3	28,3
MXDA	-	3,4	-	-	-	-
Jeffamine® D-230	-	-	6,0	-	40,0	40,0
Araldite® HY-960	-	-	-	6,0	-	-
Dureza König (4w)	164 s	150 s	154 s	161 s	157 s	170 s
Aspecto	estructura clara, fina	exento de faltas	exento de faltas	estructura clara, fina	opaco, estructura mínima	estructura clara, fina

Tabla 4: Composición y propiedades de los ejemplos **19** a **24**.

“Comp.” representa “componente”

20 A partir de la tabla 4 se puede ver que los ejemplos **19** a **22**, que como endurecedor presentan una combinación de PEHA y IPDA, respectivamente MXDA, respectivamente Jeffamine® D-230, y en los cuales se ha dosificado benzaldehído, respectivamente L-Ald, en cada caso estequiométricamente en relación a los grupos amino primarios de PEHA, endurecen dando películas cualitativamente buenas. Además, en la tabla 4 se puede ver que también los ejemplos **23** y **24**, los cuales respectivamente disponen de un componente de endurecedor sin grupos amino secundarios, endurecen dando películas cualitativamente buenas.

**Ejemplos 25 a 31**

5 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado un **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 5, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se mezclaron tal como se describe para el ejemplo 5. Con las composiciones mezcladas se aplicó respectivamente una película con un grosor de 500 µm sobre una placa de vidrio y ésta se almacenó en NK, respectivamente se endureció. Después de 5 meses se determinó el aspecto de las películas y la dureza König de la misma manera como se ha descrito para el ejemplo 5.

Los resultados se indican en la tabla 5

<b>Ejemplo</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
<b>Comp. de resina:</b>							
Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	187,5
Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	-
Benzaldehído	38,6	-	-	-	-	-	-
LP-Ald	38,6	-	-	-	-	-	142,0
EH-Ald	--	64,1	-	-	-	-	-
PP-Ald	-	-	81,0	-	-	-	-
AP-Ald	-	-	-	72,0	-	-	-
MP-Ald	-	-	-	-	85,5	-	-
Aldehído salicílico	-	-	-	-	-	61,0	-
<b>Comp. endurecedor:</b>							
PEHA	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0
Dureza König (5mt)	105 s	56 s	145 s	115 s	95 s	220 s	50 s
Aspecto	exento de faltas	estructura clara, fina	exento de faltas	exento de faltas	exento de faltas	exento de faltas, amarillo	exento de faltas

10 Tabla 5: Composición y propiedades de los ejemplos 25 a 31.

“Comp.” representa “componente”

A partir de la tabla 5 se puede ver que con diferentes aldehídos combinados con PEHA se obtienen películas de buena calidad.

**Ejemplos 32 a 35**

15 Para cada uno de los ejemplos se preparó por separado un **componente de resina** y un **componente endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 6, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se mezclaron tal como se describe para el ejemplo 5. Con las composiciones mezcladas se aplicó respectivamente una película con un grosor de 500 µm sobre una placa de vidrio, y ésta se almacenó en NK, respectivamente se endureció. Después de 4 semanas se determinó el aspecto de las películas y la dureza König de la misma manera como se ha descrito para el ejemplo 5.

20

Los resultados se indican en la tabla 6

El aducto 1 se preparó tal como sigue:

36,8 g de N4-amina se mezclaron con 13,2 g de Araldite® GY-250 y se dejaron estar durante 2 horas a 60°C. Se formó un líquido transparente con una viscosidad a 20°C de 1,1 Pa·s.

5 El aducto 2 se preparó tal como sigue:

20,0 g del aducto 1 se mezclaron con 11,2 g de benzaldehído. Se formó un líquido transparente con una viscosidad a 20°C de 76,8 Pa·s.

El aducto 3 se preparó tal como sigue:

10 10,26 g de TEPA y 19,55 g de Jeffamine® D-230 se mezclaron con 10,18 g de Araldite® GY-250 y se dejaron estar durante 2 horas a 60°C. Se formó un líquido transparente con una viscosidad a 20°C de 3,5 Pa·s.

A partir de la tabla 6 se puede ver que las composiciones que como poliamina **A1** contienen un aducto de amina/poliepoxido con grupos amino primarios y secundarios, endurecen dando películas cualitativamente buenas con apenas “blushing”.

<b>Ejemplo</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
<b>Componente de resina:</b>				
Araldite® GY-250	167,2	187,5	187,5	187,5
Araldite® DY-E	31,8	-	-	-
Benzaldehído	75,8	56,9		-
LP-Ald	-	50,7	50,7	28,4
<b>Componente del endurecedor:</b>				
Aducto 1	101,4	101,4	-	-
Aducto 2	-	-	158,3	-
Aducto 3	-	-	-	73,7
<b>Dureza König (4w)</b>				
	195 s	172 s	154 s	200 s
<b>Aspecto</b>				
	exento de faltas	exento de faltas	estructura clara, fina	mínimo turbio

15 Tabla 6: Composición y propiedades de los ejemplos comparativos **32 a 35**.

**Ejemplo 36**

Con la composición del ejemplo **5** se aplicó 6 veces respectivamente una película con un espesor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y esta placa bajo condiciones diferentes se almacenó tal como se describe a continuación:

20 La placa nº 1 se almacenó durante 21 días en NK (en la tabla 7 indicado con “NK”).

La placa nº 2 se almacenó 11 días en NK, después se sumergió en agua durante 7 días y luego se almacenó nuevamente 3 días en NK (en la tabla 7 indicado con “NK, H<sub>2</sub>O”).

La placa nº 3 se almacenó 11 días en NK, después durante 7 días a 70°C y 100% de humedad relativa, y luego se almacenó nuevamente 3 días en NK (en la tabla 7 indicado con “NK, 70/100”).

25 La placa nº 4 se almacenó 4 días en NK, después 7 días a 80°C en un horno con circulación de aire y luego se almacenó nuevamente 10 días en NK (en la tabla 7 indicado con “80°C”).

Las placas nº 5 se almacenaron 4 días en NK, después 7 días a 80°C en un horno con circulación de aire, después se sumergieron durante 7 días en agua, y luego se almacenaron nuevamente 3 días en NK (en la tabla 7 indicado con "80°C, H<sub>2</sub>O").

5 La placa nº 6 se almacenó 4 días en NK, después 7 días a 80°C en un horno con circulación de aire, después 7 días a 70°C y 100% de humedad relativa, y luego se almacenó nuevamente 3 días en NK (en la tabla 7 indicado con "80°C, 70/100").

Todas las placas se pesaron directamente después de la aplicación de la composición, después se almacenaron como se ha descrito y, a continuación, por nueva pesada se midió la pérdida de peso, así como se determinó del mismo modo que en el ejemplo 5 el aspecto y la dureza König.

10 Los resultados se indican en la tabla 7

Placa	Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
Almacenamiento	NK	NK, H <sub>2</sub> O	Nk, 70/100	80°C	80°C, H <sub>2</sub> O	80°C, 70/100
Pérdida de peso	1,5%	0,5%	2,8%	3,4%	2,8%	3,7%
Dureza König	155 s	153 s	167 s	189 s	177 s	188 s
Aspecto	ff	ff	ff	gm	gm	gm

Tabla 7: resultados del ejemplo 36

"ff" representa "exento de faltas" "gm" representa "amarillo, algo mate"

15 A partir de la tabla 7 se puede ver que un almacenamiento durante 7 días en agua, respectivamente a 70°C y 100% de humedad relativa del aire no influyen sensiblemente las propiedades de la composición endurecida. Especialmente se puede ver que también en un ambiente mojado, respectivamente húmedo y caliente no se liberó benzaldehído de la composición endurecida en sensible medida..

#### Ejemplos 37 y 38 y ejemplos comparativos 39 y 40

20 Para cada uno de los ejemplos se preparó un **componente de resina** y un **componente de endurecedor** con los ingredientes indicados en la tabla 8, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se determinó la viscosidad.

Los resultados se indican en la tabla 8

Ejemplo	37	38	39 (comparativo)	40 (comparativo)
Araldite® GY-250	80	80	80	100
Alcohol bencílico	-	-	20	-
Benzaldehído	20	-	-	-
LP-Ald	-	20	-	-
Viscosidad a 20°C	0,5 Pa·s	1,2 Pa·s	0,7 Pa·s	18,6 Pa·s

Tabla 8: Composición y viscosidad de los ejemplos 37 y 38 y de los ejemplos comparativos 39 y 40.

25 A partir de la tabla 8 se puede ver que tanto el benzaldehído como también LP-Ald diluyen la resina epoxídica Araldite® GY-250 análogamente bien, o incluso mejor que el alcohol bencílico.

**Ejemplos 41 a 43 y ejemplos comparativos 44 y 45**

5 Para cada uno de los ejemplos se preparó un **componente de resina** con los ingredientes indicados en la tabla 9, en las cantidades indicadas (en partes en peso) y, a continuación, se determinó para cada composición la viscosidad a 20°C (indicada en la tabla 9 con “Visk (Start)”) y después cada composición se envasó en respectivamente dos tubos de aluminio y se cerraron estancos al aire.

Respectivamente uno de los tubos se almacenó durante 7 días a 20°C y, a continuación, se midió la viscosidad a 20°C (indicada en la tabla 9 con “Visk, (7d20°C)”).

El segundo tubo se conservó durante 7 días a 60°C y, a continuación, se midió respectivamente la viscosidad a 20°C (indicada en la tabla 9 con “Visk, (7d60°C)”).

10 Los resultados se indican en la tabla 9.

A partir de la tabla 9 se puede ver que todos los componentes de resina examinados (ejemplos **41** a **43** y los ejemplos comparativos **44** y **45**) no presentaban ningún incremento medible de la viscosidad en el almacenamiento durante 7 días a la temperatura ambiente, respectivamente tan sólo un escaso incremento de la viscosidad en el almacenamiento durante 7 días a 60°C.

<b>Ejemplo</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b> <b>(comparativo)</b>	<b>45</b> <b>(comparativo)</b>
Araldite® GY-250	167,2	167,2	187,5	167,2	167,2
Araldite® DY-E	31,8	31,8	-	31,8	31,8
Benzaldehído	53,0	-	-	-	-
Aldehído salicílico	-	61,0	-	-	-
LP-Ald	-	-	50,7	-	-
Alcohol bencílico	-	-	-	50,7	-
Visk (Start) [mPa·s]	195	205	1200	230	1020
Visk (7d 20°C) [mPa·s]	195	205	1200	230	1020
Visk (7d 60°C) [mPa·s]	210	225	1250	245	1100

15

Tabla 9: Composición y propiedades de los ejemplos **41** a **43** y de los ejemplos comparativos **44** y **45**.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica de dos componentes, constituida por un componente de resina **K1**, el cual contiene al menos una resina epoxídica y al menos un aldehído, y

5 un componente endurecedor **K2**, el cual contiene al menos una poliamina **A1** con al menos un grupo amino primario,

seleccionándose el aldehído del grupo constituido por

10 propanal, 2-metilpropanal, butanal, 2-metil-butanal, 2-etilbutanal, pentanal, pivalaldehído, 2-metilpentanal, 3-metil-pentanal, 4-metil-pentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 2-metil-undecanal, do-decanal, metoxi-acetaldehído, ciclopropan-carboxialdehído, ciclo-pentan-carboxialdehído, ciclo-hexan-carboxialdehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal; 1-naftaldehído, benzaldehído, benzaldehído sustituido, aldehído cinámico y aldehídos de la fórmula (II)



en donde  $R^1$  y  $R^2$

15 representan respectivamente o bien independientemente entre sí un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,

o representan juntos un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, el cual es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8 átomos de C;

$R^3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo arilalquilo o cicloalquilo o alquilo con 1 a 12 átomos de C, especialmente un átomo de hidrógeno; y

20 Z representa grupo éster, éter, amino terciario o amido con hasta 31 átomos de C.

2. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque Z representa un radical de la fórmula (III) ó (IV)



en donde

25  $R^5$  o bien representa un átomo de hidrógeno,

o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de C,

o un radical hidrocarburo mono- o poli-insaturado, lineal o ramificado con 5 a 30 átomos de C,

o un anillo aromático o heteroaromático con 5 a 6 miembros,

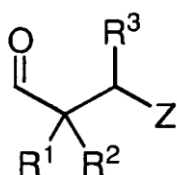
30  $R^9$  y  $R^{10}$  representan respectivamente, o bien independientemente entre sí un radical alifático monovalente, ciclolífático o arilalifático con 1 a 20 átomos de C,

representan conjuntamente un radical alifático bivalente con 3 a 20 átomos de C, el cual es parte de un anillo heterocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos anulares.

3. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque  $R^1$  y  $R^2$  representan respectivamente un radical metilo.

35 4. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque  $R^5$  presenta 11 a 30 átomos de C.

5. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el aldehído se selecciona del grupo constituido por benzaldehído, salicilaldehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal, 3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal y 2,2-dimetil-3-(N-morfolin)-propanal.
- 5 6. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente de resina **K1** presenta un contenido de aldehído de al menos 1% en peso.
7. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la resina epoxídica es una resina líquida en base de un bisfenol.
- 10 8. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones acterizada porque la poliamina **A1** es una poliamina **A2**, presentando la poliamina **A2** al menos un grupo amino preimario y al menos dos grupos amino secundarios.
9. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a la reivindicación 8, caracterizada porque la poliamina **A2** se selecciona del grupo constituido por
- 15 trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (HEPA), N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina;
- aductos de dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (HEPA) o N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina con un diglicidiléter y poliamidoaminas.
- 20 10. Composición de resina epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación del número de grupos aldehído en el componente de resina **K1** en cuanto al número de grupos amino primarios en el componente endurecedor **K2** se sitúa en el intervalo de 0,1 a 1,1.
11. Composición endurecida, la cual se obtiene por la mezcladura del componente de resina **K1** y del componente **K2** del endurecedor de una composición de resina epoxídica de dos componente conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25 12. Utilización de una composición epoxídica de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10 como revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura, laca, imprimación o para la primera capa, así como pegamento, material de sellado o masa vertible.
13. Utilización de un aldehído para la dilución de una resina epoxídica o de una composición de resina epoxídica, seleccionándose el aldehído del grupo constituido por
- 30 propanal, 2-metilpropanal, butanal, 2-metil-butanal, 2-etilbutanal, pentanal, pivalaldehído, 2-metilpentanal, 3-metil-pentanal, 4-metil-pentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 2-metil-undecanal, do-decanal, metoxi-acetaldehído, ciclopropan-carboxialdehído, ciclo-pentán-carboxialdehído, ciclo-hexan-carboxialdehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal; 1-naftaldehído, benzaldehído, benzaldehído sustituido, aldehído cinámico y aldehídos de la fórmula (II)



(II)

- 35 en donde  $R^1$  y  $R^2$
- representan respectivamente o bien independientemente entre sí un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,
- o representan juntos un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, el cual es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8 átomos de C
- 40  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo arilalquilo o cicloalquilo o alquilo con 1 a 12 átomos de C; y
- Z representa grupo éster, éter, amino terciario o amido con hasta 31 átomos de C.
- 45 14. Procedimiento para disminuir los efectos del blushing en el endurecimiento de una composición de resina epoxídica de dos componentes, cuyo componente endurecedor contiene al menos una poliamina con al menos un grupo amino primario, añadiendo al componente de resina un aldehído, seleccionándose el aldehído del grupo constituido por propanal, 2-metilpropanal, butanal, 2-metil-butanal, 2-etilbutanal, pentanal, pivalaldehído,



2-metilpentanal, 3-metil-pentanal, 4-metil-pentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 2-metil-undecanal, do-decanal, metoxi-acetaldehído, ciclopropan-carboxialdehído, ciclo-pentan-carboxialdehído, ciclo-hexan-carboxialdehído, 2,2-dimetil-3-fenilpropanal; 1-naftaldehído, benzaldehído, benzaldehído sustituido, aldehído cinámico y aldehídos de la fórmula (II)



5

en donde  $R^1$  y  $R^2$

representan respectivamente o bien independientemente entre sí un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,

10

o representan juntos un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, el cual es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8 átomos de C;

$R^3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo arilalquilo o cicloalquilo o alquilo con 1 a 12 átomos de C; y

Z representa grupo éster, éter, amino terciario o amido con hasta 31 átomos de C.