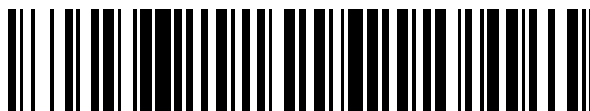


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 226**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5419** (2006.01)

**C08G 59/40** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2003 E 03759100 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1556438**

54 Título: **Agente de curado de resinas epoxídicas para potenciar la resistencia al desgaste y resistencia a la intemperie de materiales curados**

30 Prioridad:

**16.10.2002 NO 20024990**

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

**18.03.2014**

73 Titular/es:

**SINVENT AS (100.0%)  
KLEBUVEIEN 153  
7465 TRONDHEIM, NO**

72 Inventor/es:

**SIMON, CHRISTIAN;  
MÄNNLE, FERDINAND;  
BEYLICH, JEST;  
GAARDER, RUNE H.;  
WINDSLAND, KJELL y  
REDFORD, KEITH**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 449 226 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Agente de curado de resinas epoxídicas para potenciar la resistencia al desgaste y resistencia a la intemperie de materiales curados

5

**Sector de la técnica**

La invención se refiere a un endurecedor para resinas epoxídicas que produce materiales con una resistencia química, al rayado, a la abrasión y estabilidad de color muy alta. La invención también se refiere a un método para curar una resina epoxídica usando un endurecedor de este tipo así como a un material epoxídico curado preparado de esta manera.

10

**Estado de la técnica**

Las resinas epoxídicas disponibles comercialmente en combinación con endurecedores disponibles comercialmente producen materiales con una amplia aplicación como recubrimientos para protección frente a la corrosión, componentes de materiales compuestos y como plásticos de moldeo. Además de los componentes básicos de resina epoxídica y endurecedor, los materiales de partida pueden contener colorantes, pigmentos, cargas, diluyentes reactivos y no reactivos, disolventes volátiles, agentes de estabilización y aditivos.

15

20

Las resinas epoxídicas contienen habitualmente más de un grupo 1,2-epoxi por mol y pueden basarse en estructuras saturadas, insaturadas, aromáticas, alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas.

25

Los endurecedores se eligen habitualmente de los siguientes grupos de compuestos químicos: aminas aromáticas, alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas, aductos de aminas, poliamidas, poliamido-amidas, bases de Mannich, cetiminas o derivados de ácido carboxílico. También pueden usarse compuestos de mercaptano como compuestos activos dentro del endurecedor.

30

Las cargas incluyen dióxido de titanio, sílice, diversos silicatos, minerales o negro de carbón.

Los estabilizantes incluyen antioxidantes, eliminadores de radicales o absorbedores de UV.

35

Los aditivos incluyen plastificantes, catalizadores para la reacción de curado, aditivos de modificación de la reología o tensioactivos.

Los diluyentes reactivos son con frecuencia compuestos epoxídicos de viscosidad considerablemente inferior a la de las resinas epoxídicas.

40

Se sabe que con frecuencia la estabilidad de color de materiales que se preparan a partir de resinas epoxídicas y endurecedores disponibles comercialmente es mala debido a que los endurecedores o la combinación de endurecedor, resina y aditivos, tienen una fuerte tendencia al amarilleamiento, también tras el curado. Un método conocido de reducción del amarilleamiento es usar endurecedores basados en amina con estructuras alifáticas o cicloalifáticas, porque en presencia de luz el amarilleamiento de aminas cicloalifáticas es significativamente inferior al de aminas aromáticas.

45

La desventaja de usar aminas alifáticas o cicloalifáticas como endurecedores o agentes de curado es que con frecuencia la resistencia al rayado y a la abrasión de los materiales resultantes es peor que para aminas aromáticas.

50

También se sabe que la resistencia química, al rayado y a la abrasión de resinas epoxídicas curadas puede mejorarse significativamente mediante el uso de cargas tales como sílice (documento US 3794609). Sin embargo, la desventaja es que se reduce considerablemente la transparencia de la resina epoxídica endurecida, lo cual se percibe como perjudicial, particularmente cuando el material está previsto para su uso como recubrimiento.

55

Por tanto, un método conocido de producción de resinas epoxídicas curadas con alta resistencia química, al rayado, a la abrasión y estabilidad de color, y transparencia aceptable puede ser usar endurecedores basados en aminas alifáticas o cicloalifáticas con baja tendencia al amarilleamiento junto con nanopartículas basadas en sílice como aditivo. Un ejemplo de nanopartículas basadas en sílice son los productos Aerosil® de Degussa AG, Alemania. A partir del documento EP 0774443 A1 se sabe que el dióxido de titanio nanodispersado es adecuado para mejorar la estabilidad de color de, entre otras cosas, formulaciones basadas en polímeros.

60

Un método alternativo para la preparación de recubrimientos con buena resistencia química, al rayado y a la abrasión junto con una transparencia aceptable se basa en componentes orgánicos formadores de polímeros y componentes inorgánicos formadores de partículas o que contienen partículas en los que el tamaño de partícula es de entre 1 y 150 nm. El recubrimiento se cura habitualmente aplicando la mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos a una superficie y secando con ayuda de calor y/o radiación UV-VIS. Tales mezclas de formación de recubrimiento pueden contener resinas epoxídicas o compuestos con grupos epoxi. Existe un gran número de

65

patentes y publicaciones que describen la preparación de tales materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y posibles aplicaciones: documentos JP 09132637, US 5618860, US 5804616, WO 9832792, EP 496552, KR 2000059589, JP 2001288401 y Milena Spirkova *et al.* "Hybrid Organic-Inorganic Epoxide-Based Coatings Prepared by Sol-Gel Process", Proceedings of 6th Nürnberg Congress on Creative Advances in Coatings Technology", artículo 12 (2001).

También pueden modificarse plásticos termoendurecibles tales como resinas epoxídicas con partículas inorgánicas nanodispersadas para aplicaciones distintas de recubrimientos. El documento DE 198 60 691 A1 describe una pasta magnética que contiene nanocristales. El documento WO 9631572 A1 describe formulaciones que contienen nanopartículas, polimerizables, que, entre otras cosas, se basan en resinas epoxídicas o acrílicas y que pueden usarse para la construcción o la unión de elementos optoelectrónicos. El documento WO 0130304 A1 describe materiales que se basan en productos termoestables orgánicos y componentes de formación de nanopartículas o que contienen nanopartículas inorgánicas. Los materiales se usan como materiales de implantes dentales. Además, varias publicaciones científicas describen la modificación de plásticos termoendurecibles tales como resinas epoxídicas con mezclas de formación de nanopartículas o que contienen nanopartículas (por ejemplo Soo-Jin Park *et al.* "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites", Journal of Colloid and Interface Science 251, 160-165 (2002)).

Además, se conoce la preparación de agentes de curado o endurecedores básicos, que contienen nitrógeno con compuestos de silano hidrolizables para productos termoestables tales como resinas epoxídicas. El documento US 4988778 describe endurecedores que se preparan mediante alcoholisis/aminolisis parcial de  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano con diisopropilamina, pero sin la adición de agua. El documento JP 04366159 describe un producto que se prepara mediante la reacción de  $\gamma$ -glicidopropiltrimetoxisilano con agua y pequeñas cantidades de un compuesto de amidina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecen-7 y que se usa como subcomponente para el curado de una mezcla de termoendurecimiento que contiene resina epoxídica. Sin embargo, el compuesto de amidina básico constituye menos de 62 ppm en peso de la mezcla de silano/agua, por tanto el propio producto debe considerarse inadecuado como un endurecedor para resinas epoxídicas.

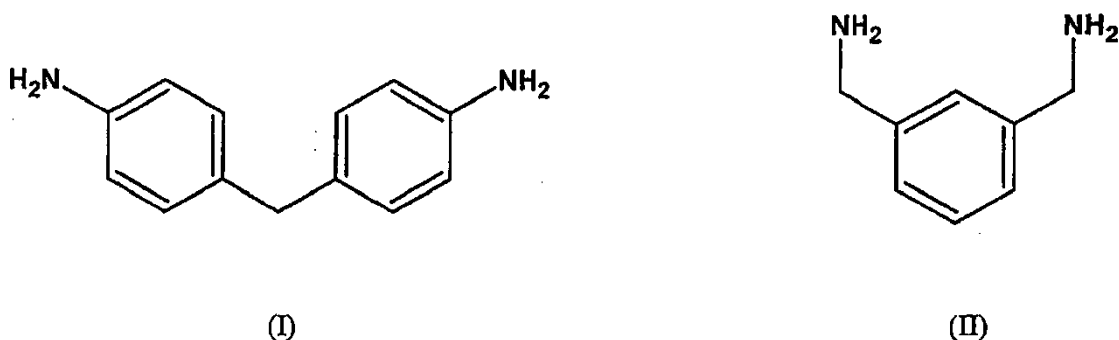
También se conoce en el documento PCT/NO2001/00287 que puede modificarse un revestimiento de gel o laca orgánico existente con mezclas de nanopartículas adecuadas para, entre otras cosas, proporcionar resistencia al rayado mejorada. En este caso se prepara un sol que contiene nanopartículas estable que se añade al revestimiento de gel o laca orgánico existente según se requiera.

Sin embargo, se cree que no se ha documentado el uso de mezclas de sol-gel, que se preparan mediante hidrólisis controlada/condensación de  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxil-silano u otros mercaptosilanos y/o silanos que contienen nitrógeno como endurecedor para resinas epoxídicas.

El procedimiento de sol-gel es una manera sencilla de preparar mezclas basadas en nanopartículas. El procedimiento de sol-gel se basa en una hidrólisis controlada/condensación de, por ejemplo, alcóxidos de silano. El procedimiento se describe en el documento PCT/NO2001/00287 y proporciona geles que pueden mezclarse de manera relativamente fácil en formulaciones orgánicas polimerizables y/o poliméricas.

Un ejemplo son soles que se preparan mediante hidrólisis controlada/condensación de  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxil-silano. El procedimiento de sol-gel en este caso es particularmente sencillo porque no se requiere un catalizador externo y porque el procedimiento puede realizarse a temperatura ambiente o con calentamiento suave.

Los endurecedores conocidos para resinas epoxídicas se basan en aminas tales como 4,4'-diaminodifenilmetano (I) o meta-xililendiamina (II):



Las aminas reaccionan con resinas epoxídicas mediante reticulación con dos o más cadenas poliméricas en las resinas epoxídicas. Esto conduce a la solidificación (endurecimiento) del sistema de dos componentes que consiste en endurecedor basado en amina y resina epoxídica y a la formación de un material relativamente resistente a la abrasión. La desventaja de endurecedores basados en amina es que el material endurecido se amarillea de manera

relativamente rápida debido, entre otras cosas, a la degradación oxidativa de componentes en el endurecedor basado en amina.

5 Además con frecuencia la resistencia a la abrasión/al rayado del material endurecido es demasiado mala como para usar el material para aplicaciones exigentes.

**Objeto de la invención**

10 El objeto de la presente invención es proporcionar un endurecedor para resinas epoxídicas que proporcione materiales epoxídicos curados con alta resistencia a la abrasión y fotoestabilidad.

Un objeto adicional es proporcionar un endurecedor tal como se mencionó anteriormente que proporcione materiales con alta transparencia y claridad.

15 Todavía un objeto adicional de la invención es proporcionar un endurecedor de este tipo que sea fácil de preparar a escala industrial, que tenga una larga vida útil de almacenamiento y que pueda curar fácilmente resinas epoxídicas en condiciones normales.

20 En un primer aspecto la invención se refiere a un endurecedor para resinas epoxídicas definido por las características dadas a conocer en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

Según un segundo aspecto la invención se refiere a una resina epoxídica curada tal como se define en la reivindicación 18.

25 Según un tercer aspecto la invención se refiere a un método para curar resinas epoxídicas tal como se define en la reivindicación 19.

En las reivindicaciones dependientes se dan a conocer realizaciones preferidas de la invención.

30 El primer aspecto de la invención se refiere a endurecedores basados en sol-gel que pueden usarse para curar resinas epoxídicas. En una primera etapa se prepara un sol mediante hidrólisis controlada/condensación de compuestos de silano hidrolizables y condensables que contienen amina adecuados. Compuestos de silano hidrolizables y condensables que contienen amina adecuados son los comprendidos por la fórmula:



40 en la que n=1 ó 2, X=SH, -N=C=O o NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> se elige de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, formilo, carbonilo alifático o aromático, carbamoilo, sulfonilo, sulfoxilo, fosfonilo, sulfínilo, fosfinilo, en los que las cadenas de carbono en dichos compuestos pueden contener opcionalmente uno o más los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, y/o que contienen opcionalmente una o más unidades de silano hidrolizables, o R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> se eligen de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos.

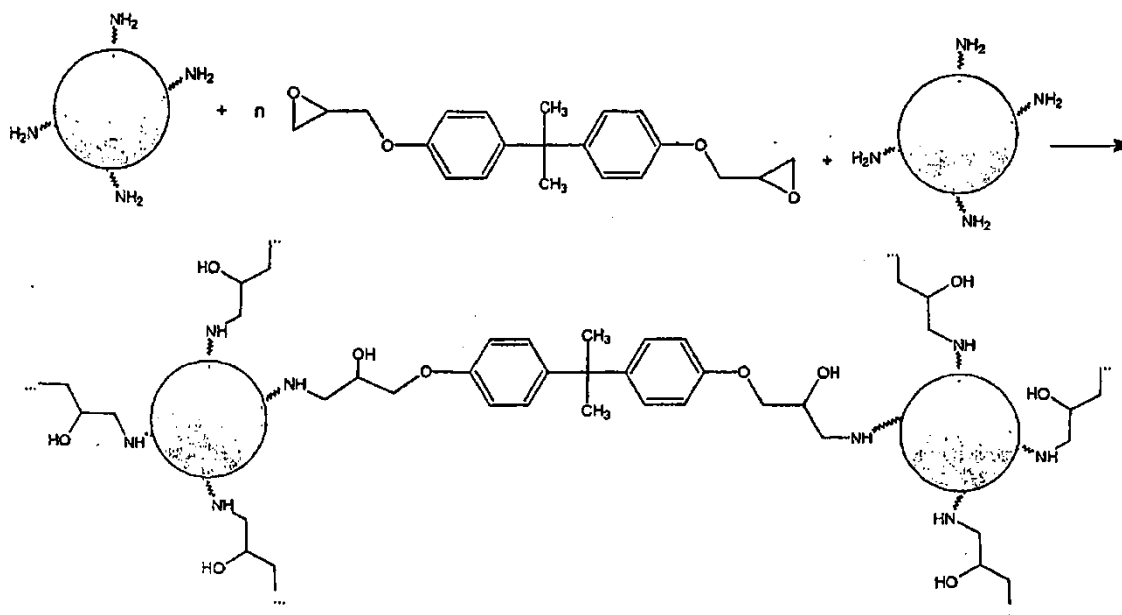
45 Una manera sencilla de preparar composiciones basadas en nanopartículas es el procedimiento de sol-gel. El procedimiento de sol-gel se basa en la hidrólisis controlada/condensación de, por ejemplo, óxidos de silano. El procedimiento se describe en el documento PCT/N02001/00287 y da como resultado geles que pueden mezclarse de manera comparativamente fácil con formulaciones orgánicas polimerizables o que contienen polímero. Un ejemplo es la preparación de soles mediante hidrólisis controlada/condensación de  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxisilano. En este caso el procedimiento de sol-gel es particularmente sencillo ya que no se requiere ningún catalizador y el procedimiento puede realizarse a temperatura ambiental o sólo con ligero calentamiento.

50 La principal diferencia en esta invención en relación con las invenciones en las patentes anteriormente mencionadas y los resultados de las publicaciones anteriormente mencionadas es la siguiente: En la primera etapa se prepara un sol estable mediante hidrólisis controlada/condensación de un compuesto de silano adecuado, posiblemente modificado de manera apropiada. Cuando se almacena en condiciones favorables el producto puede ser estable durante seis meses o más. En la segunda etapa se mezcla el sol con resinas epoxídicas adecuadas, para dar materiales curados con resistencia química, al rayado, a la abrasión y estabilidad de color mejorada. Hasta donde saben los inventores, ninguna técnica anterior describe soles estables con larga estabilidad como endurecedores para resinas epoxídicas con dos o más componentes.

60 La hidrólisis controlada/condensación de compuestos tal como se describe en la parte caracterizadora de la reivindicación de patente 1 da generalmente como resultado un sol en el que los productos de condensado oligomérico o de formación de partículas tienen varios grupos amino más o menos libres en la superficie. Por tanto estas partículas u oligómeros pueden reaccionar con productos termoestables tales como resinas epoxídicas mediante reticulación con dos o más cadenas poliméricas en el producto termoestable, de la misma manera que los endurecedores basados en amina conocidos (I) y (II). Es posible una reacción de curado correspondiente con soles

preparados mediante hidrólisis controlada/condensación de otros mercaptosilanos o compuestos de silano que contienen nitrógeno, siempre que el sol contenga partículas u oligómeros con un número suficientemente grande de grupos mercaptano y/o grupos amino más o menos libres. Generalmente deben eliminarse los productos de reacción del procedimiento de sol-gel tales como alcohol o agua en exceso antes de poder usar el sol como endurecedor o como componente de un endurecedor para resinas epoxídicas.

La reacción de reticulación y por tanto la reacción de curado entre productos de condensado de formación de partículas con grupos amino más o menos libres en la superficie y una resina epoxídica puede describirse como en (IV):



(IV)

Algunas veces la estabilidad del sol puede ser demasiado corta, especialmente después de haber eliminado los productos de reacción del procedimiento de sol-gel tales como alcoholes o agua en exceso. Además la velocidad de la reacción de curado entre el sol y resina epoxídica puede estar lejos de ser óptima de manera que la reacción de curado puede ser demasiado rápida o demasiado lenta. En tales casos es deseable ajustar la velocidad de la reacción de curado. También puede haber casos en los que la compatibilidad, y por tanto la miscibilidad, del sol y la resina epoxídica no sean lo suficientemente buenas, lo que puede dar como resultado, por ejemplo, propiedades de material inadecuadas en el material curado. En tales casos también se requiere el ajuste de la compatibilidad. Por tanto, la modificación del sol preparado mediante una conversión química apropiada puede ser ventajosa.

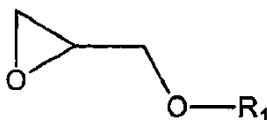
Las conversiones químicas adecuadas para modificar el sol preparado tienen el objetivo de modificar grupos amino más o menos libres en la superficie del producto de condensado de formación de partículas. Tales conversiones se realizan entre grupos amino más o menos libres en la superficie de un producto de condensado de formación de partículas y compuestos reactivos que reaccionan preferiblemente de manera cuantitativa con los grupos amino más o menos libres a temperaturas  $T < 470$  K y presiones  $P < 0,3$  MPa. Compuestos reactivos particularmente adecuados son epóxidos, derivados de ácido, isocianatos bloqueados y no bloqueados y compuestos R-X compuestos por

- Un átomo o un grupo de átomos adecuado X y
- un grupo R

en los que R-X puede reaccionar con grupos amino más o menos libres en una reacción de sustitución mediante la cual se sustituye un átomo o grupo de átomos X por un grupo amino (Endre Berner, "Lærebok i organisk kjemi", Aschehoug & Co., Oslo (1964), págs. 144-147) y en los que el grupo R se elige de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado o insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, o grupos elegidos de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas,

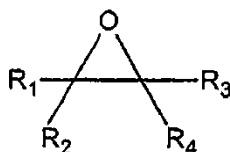
aldehídos o epóxidos, y el átomo o un grupo de átomos X se elige preferiblemente de halógeno, alcoxilo sustituido o no sustituido, fenoxilo, amina, carboxilato, sulfonato, sulfinato, fosfonato o fosfinato.

5 Ejemplos de epóxidos adecuados son compuestos de monoglicidilo que pueden describirse como



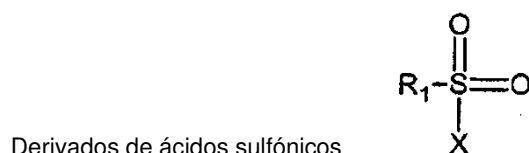
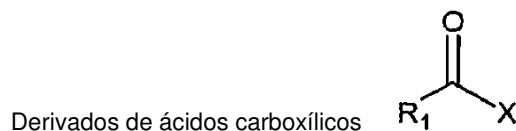
10 en los que R<sub>1</sub> se elige de grupos tales como hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado o insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, o R<sub>1</sub> se elige de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos.

15 Ejemplos de epóxidos adecuados son además compuestos con dobles enlaces C=C epoxidados que pueden describirse como

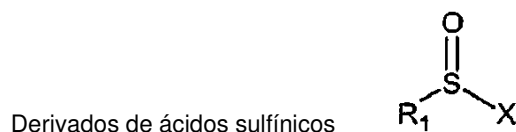


20 en los que R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> se eligen de grupos tales como hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado o insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, o R<sub>1</sub> se elige de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos. Ejemplos de derivados de ácido adecuados son

25

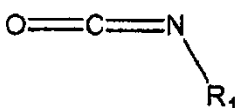


30



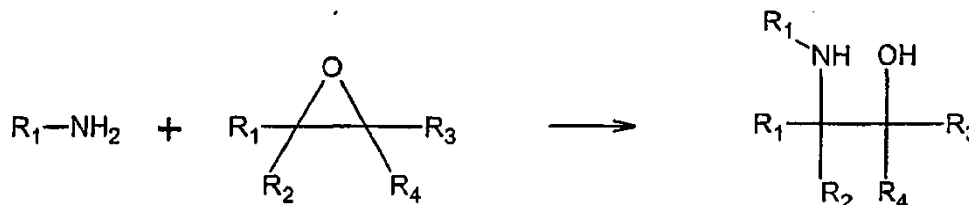
35 en los que R<sub>1</sub> se elige de grupos tales como hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado o insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, o R<sub>1</sub> se elige de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, y X es un grupo adecuado que puede eliminarse tal como halógeno, alcoxilo sustituido o no sustituido, fenoxilo, amina, carboxilato, sulfonato, sulfinato, fosfonato o fosfinato.

40 Ejemplos de isocianatos adecuados pueden describirse como

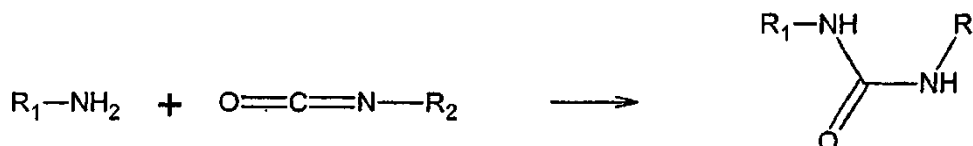


5 en los que R<sub>1</sub> se elige de grupos tales como hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado o insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en los que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, o R<sub>1</sub> se elige de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, y en los que el grupo isocianato puede estar bloqueado por medio de sustancias químicas conocidas.

10 En el procedimiento de reticulación, y por tanto el procedimiento de curado, entre productos de condensación de formación de partículas y grupos amino más o menos libres en la superficie de resinas epoxídicas, se forman productos de adición del siguiente tipo:



15 De la misma manera se forman productos de adición cuando se convierten grupos amino más o menos libres con isocianatos:



20 Por tanto, también pueden usarse productos de condensación de formación de partículas con grupos amino más o menos libres en la superficie en el procedimiento de reticulación y por tanto el procedimiento de curado de resinas basadas en isocianato, lo que conduce a la formación de los denominados poliuretanos.

25 Una realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que X=NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es H-(HN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> en el que m = 0-6, B es propileno, n = 1 e Y es etoxilo o metoxilo.

Otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que X=NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es fenilo, B es propileno, n = 1 e Y es etoxilo o metoxilo.

30 Todavía otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que X=NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es carbamoilo, B es propileno, n = 1 e Y es etoxilo o metoxilo.

Todavía otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que X = SH, B es propileno, n = 1 e Y es etoxilo o metoxilo.

35 Todavía otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que X = N=C=O, B es propileno, n = 1 e Y es etoxilo o metoxilo.

40 Todavía otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que el sol se prepara total o parcialmente mediante hidrólisis controlada y condensación de bis(γ-trialcoxisililpropil)amina.

Todavía otra realización preferida de la invención es un endurecedor tal como se definió mediante (III) en el que el sol se prepara total o parcialmente mediante hidrólisis controlada y condensación de tris[3-trialcoxisililpropilo].

45 El endurecedor de la invención también puede incluir, cuando sea conveniente, al menos un absorbedor de UV, al menos un eliminador de radicales, al menos un antioxidante, al menos un colorante o un pigmento, al menos una carga y/o al menos un aditivo.

50 Según otro aspecto la invención también puede comprender mezclas que comprenden al menos uno de los endurecedores basados en sol-gel según uno de los aspectos anteriormente mencionados de la invención y resinas epoxídicas y opcionalmente aditivos tales como antioxidantes, agentes de absorción de luz (absorbedores de UV), eliminadores de radicales, controladores de ácido, colorantes, pigmentos, cargas y/u otros aditivos.

55 **Descripción detallada de la invención**

**Ejemplos***Preparación de producto de condensación de formación de partículas*

- 5 1. Se colocan 250 g de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS, Crompton Corporation, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con condensador y agitador magnético. Se añade una mezcla de 73,5 g de butilglicol (BDG) y 28,5 g de agua. Se calentó la mezcla en un baño de aceite hasta 110°C a reflujo durante 45 minutos. Se sustituye el condensador por una columna de destilación y se eliminan los productos de reacción volátiles a una temperatura de baño de aceite de 110°C y un gradiente de vacío de desde 1000 mbar - 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 175 ml de destilado. El producto de reacción es un líquido incoloro, transparente con un color de Gardner < 1 (según la escala de color de Gardner/ASTM D 1544) y una viscosidad < 400 mPas. La valoración con ácido 4-dodecilsulfónico en etanol/agua (etanol al 96% en volumen) mostró que aproximadamente el 75% de los grupos amino en el  $\gamma$ -APS original estaban disponibles para la protonación con ácido 4-dodecilsulfónico.
- 10
- 15
- 20 2. Se colocan 250 g de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS, Crompton Corporation, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con condensador y agitador magnético. Se añade una mezcla de 73,5 g de butilglicol (BDG) y 28,5 g de agua y 0,73 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calienta la composición en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Se sustituye el matraz de fondo redondo por una columna de destilación y se eliminan los componentes volátiles a una temperatura de baño de aceite de 110°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar - 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 172 ml de destilado. El producto de reacción es un líquido incoloro, transparente con un color de Gardner = 1 (según la escala de color de Gardner/ASTM D 1544) y una viscosidad < 400 mPas. La valoración con ácido 4-dodecilsulfónico en etanol/agua (etanol al 96%) mostró que el 75% de los grupos amino del original estaban disponibles para la protonación con ácido 4-dodecilsulfónico.
- 25
- 30 3. Se colocan 250 g de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS, Crompton Corporation, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con condensador y agitador magnético. Se añade una mezcla de 73,5 g de butilglicol (BDG) y 28,5 g de agua y 0,73 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calienta la composición en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Se sustituye el condensador por una columna de destilación y se eliminan los componentes volátiles a una temperatura de baño de aceite de 110°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar - 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 175 ml de destilado. Al producto de reacción todavía caliente se le añade una disolución calentada de 1,0 g de Cyasorb UV-1164 (Cytec Inc., EE.UU.) en 10 ml de ciclohexano (Cytec Inc., EE.UU.). Después de eso se realiza otra destilación tal como se describió anteriormente hasta que la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. El producto de reacción es un líquido amarillo, transparente con un color de Gardner = 3 (según la escala de color de Gardner/ASTM D 1544) y una viscosidad < 400 mPas a 50°C. A 10°C el producto de reacción es una masa amarilla cristalina, de tipo cera.
- 35
- 40
- 45 4. Se colocan 885,6 g de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS, Crompton Corporation, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con condensador y agitador magnético. Se añade una mezcla de 389,3 g de butilglicol (BDG) y 93,6 g de agua y 12,0 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calienta la composición en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Se sustituye el condensador por una columna de destilación y se eliminan los componentes volátiles a una temperatura de baño de aceite de 110°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar - 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 536 g de destilado. Al producto de reacción todavía caliente se le añade una disolución calentada de 12,0 g de Cyasorb UV-1164 y 12,0 g de Cyasorb UV-2908 (Cytec Inc., EE.UU.) disueltos en 94 ml de tolueno. Después de eso se realiza otra destilación tal como se describió anteriormente hasta que la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. El producto de reacción es un líquido amarillo, transparente con un color de Gardner = 3 (según la escala de color de Gardner/ASTM D 1544) y una viscosidad < 400 mPas a 50°C. A 10°C el producto de reacción es una masa amarilla cristalina, de tipo cera.
- 50
- 55
- 60 5. Se colocan 597,8 g de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS, Crompton Corporation, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con condensador y agitador magnético. Se añade una mezcla de 262,5 g de butilglicol (BDG) y 63,2 g de agua y 8,1 g de Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza). Se calienta la composición en un baño de aceite a 110°C a reflujo durante 45 minutos. Se sustituye el condensador por una columna de destilación y se eliminan los componentes volátiles a una temperatura de baño de aceite de 110°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar - 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 536 ml de destilado. Al producto de reacción todavía caliente se le añade una disolución calentada de 12,0 g de Cyasorb UV-1164 (Cytec Inc., EE.UU.) disuelto en 36 ml de tolueno. Después de eso se realiza otra destilación tal como se describió
- 65



anteriormente hasta que la presión en el matraz de fondo redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. El producto de reacción es un líquido amarillo, transparente con un color de Gardner = 3 (según la escala de color de Gardner/ASTM D 1544) y una viscosidad < 400 mPas a 50°C. A 10°C el producto de reacción es una masa amarilla cristalina, de tipo cera.

5 *Mezcla de producto de condensado de formación de partículas con endurecedores comerciales y conversión de la mezcla con resinas epoxídicas comerciales para la prueba/preparación de placas.*

10 6. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, CY 219, Vantico AG, Suiza) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Entonces se añadieron 50 g de endurecedor (mezcla 1:1 v/v del sol del experimento 1 y HY 5160 de Vantico AG, Suiza) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentó la resina hasta 40°C, mientras el endurecedor estaba a temperatura ambiental, es decir aproximadamente 23°C. Después de eso se colocó la mezcla en un equipo calentador a 40°C para facilitar la eliminación de aire de la composición epoxídica, es decir la eliminación de burbujas de aire pequeñas. Tras algunos minutos se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

20 7. Se prepararon diferentes composiciones de endurecedores entre productos de condensación de formación de partículas en 3-5 y un endurecedor de poliamina cicloalifática, modificado, libre de fenol, de baja viscosidad, disponible comercialmente para resinas epoxídicas (Aradur 2965, Vantico AG, Suiza). En la tabla 1 se indican las diferentes composiciones.

Tabla 1

N.º de comp. endurecedor	Producto de condensación de formación de partículas, preparado en el ejemplo n.º	% en peso del producto de condensación de formación de partículas en la composición	% en peso de Aradur 2965 en la composición
I.	3	100	0
II.	11	67	33
III.	11	33	67
IV.	12	50	50
V.	---	0	100

30 Se mezclaron las composiciones de endurecedor así preparadas con resinas epoxídicas (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina (Araldite GY 250, Vantico AG, Suiza)) de la misma manera que en el ejemplo 6. Se curaron las composiciones para dar capas de aproximadamente 2 mm de espesor sobre placas de PVDF (poli(fluoruro de vinileno)). En la tabla 2 se muestran las razones de mezcla.

Tabla 2

N.º de muestra/placa	N.º de composición de endurecedor	% en peso de composición de endurecedor en la mezcla	% en peso de Araldite GY 250 en la mezcla
P I.	I.	33	67
P II.	II.	33	67
P III.	III.	33	67
P IV.	IV.	33	67
P V.	V.	33	67

40 *Conversión de producto de condensación de formación de partículas con resinas epoxídicas disponibles comercialmente para la preparación de muestras/placas*

45 8. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, CY 219, Vantico AG, Suiza) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Después se añadieron 50 g de endurecedor (sol preparado en el ejemplo 1) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentó la resina hasta 40°C, mientras el endurecedor estaba a temperatura ambiental, es decir aproximadamente 23°C. Después de eso se colocó la mezcla en un equipo calentador a 40°C para facilitar la eliminación de aire de la composición epoxídica, es decir la eliminación de burbujas de aire pequeñas. Tras algunos minutos se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y

posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente, se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

9. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, CY 219, Vantico AG, Suiza) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Después se añadieron 50 g de endurecedor (sol preparado en el ejemplo 2) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentó la resina hasta 40°C, mientras el endurecedor estaba a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 23°C. Después de eso se colocó la mezcla en un equipo calentador a 40°C para facilitar la eliminación de aire de la composición epoxídica, es decir la eliminación de burbujas de aire pequeñas. Tras algunos minutos se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente, se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

10. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, CY 219, Vantico AG, Suiza) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Después se añadieron 50 g de endurecedor (sol preparado en el ejemplo 3) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentaron la resina y el endurecedor hasta 60°C en un equipo calentador. Después de eso se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente, se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

11. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-metano y epiclorhidrina, al que se le añadieron epóxidos de baja viscosidad para la dilución (L 0166/ S700, Bakelite AG, Alemania)) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Después se añadieron 50 g de endurecedor (sol preparado en el ejemplo 1) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentó la resina hasta 40°C, mientras el endurecedor estaba a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 23°C. Después de eso se colocó la mezcla en un equipo calentador a 40°C para facilitar la eliminación de aire de la composición epoxídica, es decir la eliminación de burbujas de aire pequeñas. Tras algunos minutos se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente, se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

*Conversión de endurecedores disponibles comercialmente con resinas epoxídicas disponibles comercialmente para la preparación de muestras/placas*

12. Se pesaron 100 g de resina epoxídica (producto de reacción disponible comercialmente de la conversión de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, CY 219, Vantico AG, Suiza) en un vaso de precipitados con un peso con una precisión de 0,1 g. Después se añadieron 50 g de endurecedor (HY 5160, Vantico AG, Suiza) y se agitó exhaustivamente la mezcla a mano. Se precalentó la resina hasta 40°C, mientras el endurecedor estaba a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 23°C. Después de eso se colocó la mezcla en un equipo calentador a 40°C para facilitar la eliminación de aire de la composición epoxídica, es decir la eliminación de burbujas de aire pequeñas. Tras algunos minutos se transfirió la mezcla a una jeringa desechable de 60 ml y posteriormente se transfirió a placas de Petri con un diámetro interno de 87 y 137 mm. A las placas se les había aplicado una capa de cera deslizante de Vantico del tipo QV 5110. Posteriormente se colocaron estas tapas de transferencia sobre las placas de Petri. Se curaron las muestras durante un día (24 h) a temperatura ambiente. Después de eso se desmoldaron las muestras y se curaron posteriormente durante aproximadamente 17 h a 70°C. Finalmente, se envolvieron las muestras en papel y se pusieron en bolsas de plástico dotadas de cierres herméticos.

*Modificación de grupos amino más o menos libres en la superficie de productos de condensación de formación de partículas*

13. Se calientan 100 g de producto de reacción de 11 hasta 70°C para obtener un líquido transparente. Después se añaden 100 g de glicidil 2-metilfenil éter (CAS [2210-79-9]; Araldite DY-K, Vantico AG, Suiza) y se mantiene la mezcla de reacción a 70°C durante una hora. Se obtiene un producto amarillo transparente que es un gel viscoso a

10°C y un líquido de baja viscosidad a 80°C. Este producto reacciona de manera significativamente más lenta en un procedimiento de curado con productos de reacción disponibles comercialmente de la conversión de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina que el producto de reacción de 11.

5 14. Se calientan 100 g de producto de reacción de 11 hasta 70°C para obtener un líquido transparente. Después se añaden 150 g de glicidil 2-metilfenil éter (CAS [2210-79-9]; Araldite DY-K, Vantico AG, Suiza) y se mantiene la mezcla de reacción a 70°C durante una hora. Se obtiene un producto amarillo transparente que es un gel viscoso a 10°C y un líquido de baja viscosidad a 80°C. Al contrario que el producto de reacción de 11, este producto no reacciona en un procedimiento de curado con productos de reacción disponibles comercialmente de la conversión de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina.

Caracterización y pruebas:

15 *Tamaño de partícula de sol*

Se midió el tamaño de partícula del sol usando el principio de dispersión de la luz. Se usó un instrumento comercial, "Zetasizer 3" de Malvern, R.U., para la determinación de la distribución de tamaño.

20 La distribución de tamaño fue marcada y el tamaño de partícula promedio fue inferior a 5 nm para los soles preparados según los ejemplos 1-3.

*Propiedades de abrasión*

25 Se sometieron a prueba las propiedades de abrasión usando una máquina de pruebas de desgaste universal de EyreBicere - aparato. El peso constante fue de 588 g (3X carga). Se realizó un número relativamente grande de rayas en una placa preparada según el ejemplo 9. En una placa preparada según el ejemplo 4 las rayas son apenas visibles.

30 *Resistencia al rayado/propiedades de abrasión determinadas mediante la prueba de Erichsen*

35 Se investigó la prueba de abrasión/resistencia al rayado por medio de un lápiz de dureza de tipo Erichsen (Erichsen, Alemania). El método se basa en realizar una raya con el lápiz de dureza. La fuerza ejercida durante la prueba se controla mediante un resorte. El valor de dureza relacionado con la fuerza se lee a partir del lápiz de dureza en Newton [N]. Se realizan al menos tres mediciones en paralelo para cada muestra. Se registra cuando la fuerza no proporciona rayas visibles y a qué fuerza se obtiene la primera raya visible. Se realizó la prueba con una serie de placas preparadas tal como se describió en el ejemplo 8. Se muestra que la fuerza requerida para realizar rayas en placas preparadas con endurecedor modificado es al menos 40 veces superior a la fuerza requerida para realizar rayas en las placas preparadas con endurecedores basados en amina comercial. Los resultados se facilitan en la tabla 3.

40

Tabla 3

N.º de placa/muestra	Fuerza [N]
P I.	> 20
P II.	9-10
P III.	9-10
P IV.	8-9
P V.	0-0,2

45 *Envejecimiento acelerado y medición del color/brillo*

50 Se sometieron las placas epoxídicas preparadas según el ejemplo 14 a envejecimiento acelerado según la norma ISO 4892-3 durante 426 horas. El instrumento de prueba fue una cámara climática ATLAS UVCON (Atlas Inc., EE.UU.) equipada con lámparas de fluorescencia UVA-340. El ciclo de prueba comprendió 4 horas con radiación UV a un secado por calentamiento hasta 45°C, 30 minutos de rociado de agua a 10-12°C y 3 horas y 30 minutos de condensación a 40°C.

Se midieron los colores de las placas antes del envejecimiento acelerado y después del envejecimiento acelerado según la norma ASTM 2244.

55 Color medido en la denominada luz exterior, D65, 10º

Patrón de referencia Blanco (33112035N)

Diferencia de color en CIE-lab DL, Da, Db y DE

Cambio de color total

DE

Coordenadas de color

DL(blanco/negro), Da(rojo/verde) y Db(amarillo/azul)

5

En la tabla 4 se muestran los resultados típicos de las mediciones de color.

Tabla 4

N.º de placa/muestra	DL	Da	Db	DE
P I. (después del envejecimiento)	-8,36	-1,74	29,42	30,53
P II. (después del envejecimiento)	-8,16	-1,86	33,42	34,45
P III. (después del envejecimiento)	-9,17	-1,26	44,37	45,32
P IV. (después del envejecimiento)	-9,14	-0,15	38,81	39,87
P V. (después del envejecimiento)	-12,22	2,56	52,85	54,31
P III. (antes del envejecimiento)	-1,08	-0,72	2,24	2,58
P IV. (antes del envejecimiento)	-1,23	-0,99	3,01	3,40
P V. (antes del envejecimiento)	-2,38	-0,92	2,97	3,92

10

Las mediciones del brillo se realizaron según la norma ISO 2813. Los resultados se muestran en la tabla 5. Se midió el brillo en un único punto. El aparato es un instrumento Byk Gardner múltiple de triple brillo a 20º, 60º y 85º. Debido al hecho de que la reflexión de brillo a 60º proporciona un brillo de más del 100%, la tabla 5 muestra valores medidos con un ángulo de incidencia de 85º. En la tabla 5 se muestran resultados típicos de las mediciones de color.

15

Tabla 5

N.º de placa/muestra	Brillo antes del envejecimiento acelerado (ángulo de incidencia de 85º)	Brillo después del envejecimiento acelerado (ángulo de incidencia de 85º)
P I.	99,1	96,3
P II.	99,4	93,5
P III.	98,9	88,8
P IV.	96,9	80,0
P V.	83,0	25,6

20

Resulta evidente que las placas epoxídicas basadas en el endurecedor del sistema según la presente invención (N.º de placa/muestra I-IV) muestran significativamente menos cambio de color y/o pérdida de brillo que las placas epoxídicas no basadas en un endurecedor de este tipo (N.º de placa/muestra V).

25

La reducción del brillo está provocada por la degradación química de las placas. Por tanto, las placas que, tras un envejecimiento acelerado, muestran poca o ninguna reducción de brillo tienen mejores calificaciones con respecto a su capacidad para resistir la degradación de productos químicos tales como líquidos básicos o ácidos que las placas que muestran una reducción de brillo comparativamente grande.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Endurecedor para el curado de resinas epoxídicas que produce materiales con alta resistencia a la abrasión, fotoestabilidad y resistencia química, caracterizado porque el endurecedor comprende un sol preparado mediante hidrólisis controlada y condensación de compuestos de la fórmula:
- $$(X-B)_nSi(-Y)_{4-n}$$
- 10 en la que  $n = 1$  ó  $2$ ,  $X = SH$ ,  $-N=C=O$  o  $NR_1R_2$ , eligiéndose  $R_1$ ,  $R_2$  de hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{18}$  saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, formilo, carbonilo alifático o aromático, carbamoilo, sulfonilo, sulfoxilo, fosfonilo, sulfinilo, fosfinilo, mientras que las cadenas de carbono de dichos compuestos, cuando sea aplicable, pueden incluir uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, y/o pueden incluir una o más unidades de silano hidrolizables o  $R_1$ ,  $R_2$  son grupos basados en productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos o compuestos químicos seleccionados de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, y
- 15 B es un grupo de separación elegido de alquileo  $C_1-C_{18}$  saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, mientras que las cadenas de carbono de los compuestos mencionados, cuando sea aplicable, pueden incluir uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro e Y se elige de grupos hidrolizables seleccionados de alcoxilo, carboxilo y halógeno.
- 20 2. Endurecedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos un absorbedor de UV.
- 25 3. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos un eliminador de radicales libres.
- 30 4. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos un antioxidante.
- 35 5. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos un colorante y/o pigmento.
- 40 6. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos una carga.
- 45 7. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el endurecedor también comprende al menos un aditivo.
- 50 8. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque  $X = NR_1R_2$ ,  $R_1$  es hidrógeno y  $R_2$  es  $H-(HN-CH_2-CH_2)_m$  en el que  $m = 0-6$ , B es propileno,  $n = 1$  e Y es un etoxilo o metoxilo.
- 55 9. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque  $X = NR_1R_2$ ,  $R_1$  es hidrógeno y  $R_2$  es fenilo, B es propileno,  $n = 1$  e Y es etoxilo o metoxilo.
- 60 10. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque  $X = NR_1R_2$ ,  $R_1$  es hidrógeno y  $R_2$  es carbamoilo, B es propileno,  $n = 1$  e Y es etoxilo o metoxilo.
- 65 11. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque  $X = SH$ , B es propileno,  $n = 1$  e Y es etoxilo o metoxilo.
12. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque  $X = -N=C=O$ , B es propileno,  $n = 1$  e Y es etoxilo o metoxilo.
13. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el sol se prepara total o parcialmente mediante hidrólisis controlada y condensación de bis( $\gamma$ -trialcoxisililpropil)amina.
14. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el sol se prepara total o parcialmente mediante hidrólisis controlada y condensación de isocianurato de tri[3-trialcoxisililpropilo].
15. Endurecedor según la reivindicación 1, caracterizado porque grupos amino más o menos libres en la superficie del producto de condensación de formación de partículas en el sol se han convertido total o parcialmente con compuestos reactivos seleccionados de epóxidos, derivados de ácido, isocianatos bloqueados y no bloqueados y compuestos del tipo R-X en el que X es un átomo o grupo de átomos adecuado que puede estar sustituido y R es un residuo orgánico o una fracción de tal residuo.

16. Endurecedor según la reivindicación 15, caracterizado porque X se elige de halógeno, alcoxilo sustituido o no sustituido, fenoxilo, amina, carboxilato, sulfonato, sulfinato, fosfonato y fosfinato.
- 5 17. Endurecedor según la reivindicación 15, caracterizado porque R se elige de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido, saturado e insaturado, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, carbonilo alifático o aromático, en el que las cadenas de carbono de dichos compuestos incluyen opcionalmente uno o más de los elementos nitrógeno, azufre, silicio y boro y grupos elegidos de productos de condensación de uno o más tipos de compuestos químicos seleccionados de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos y epóxidos.
- 10 18. Material epoxídico curado, caracterizado porque se prepara a partir de una resina epoxídica y un endurecedor según la reivindicación 1.
- 15 19. Método para curar resinas epoxídicas, caracterizado por
- i) producir un sol estable mediante hidrólisis controlada y condensación de un compuesto de silano de la fórmula:
- $$(X-B)_nSi(-Y)_{4-n}$$
- 20 en la que n = 1 ó 2, X = SH, -N=C=O o NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, eligiéndose R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, arilo sustituido o no sustituido, formilo, carbonilo alifático o aromático, carbamoilo, sulfonilo, sulfoxilo, fosfonilo, sulfinilo y fosfinilo, mientras que las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden incluir opcionalmente uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, y/o pueden incluir una o más unidades de silano hidrolizables o R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> son grupos basados en productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos o compuestos químicos seleccionados de ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos, siendo dicho compuesto de silano opcionalmente uno modificado, B es un grupo de separación elegido de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, mientras que las cadenas de carbono de los compuestos mencionados, cuando sea aplicable, pueden incluir uno o más de los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro e Y se elige de grupos hidrolizables seleccionados de alcoxilo, carboxilo y halógeno, y porque
- 25 30 35 ii) se mezcla el sol, tras un posible almacenamiento, con una resina epoxídica de modo que se cura esta última.
20. Método según la reivindicación 19, caracterizado porque se eliminan productos de reacción no deseados de la etapa i), seleccionados de alcoholes y agua, del sol antes de la etapa ii).
- 40 21. Uso de un endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17 para el curado de resinas basadas en epoxi.