

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 749**

51 Int. Cl.:

C07C 211/27 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013** **PCT/EP2013/077704**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014** **WO14108306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013** **E 13811566 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2943464**

54 Título: **Amina para productos de resina epoxi pobres en emisión**

30 Prioridad:

08.01.2013 EP 13150534

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

KASEMI, EDIS;
KRAMER, ANDREAS;
STADELMANN, URSULA y
BURCKHARDT, URS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 749 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

Amina para productos de resina epoxi pobres en emisión

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de aminas, endurecedores para resinas epoxi, productos de resinas epoxi, así como a su empleo, en especial como revestimientos, capas y pinturas.

Estado de la técnica

10 Los productos de resinas epoxi apropiados para fines de revestimiento deben presentar una viscosidad lo más reducida posible, para ser convenientemente elaborables y autoniveladores a temperatura ambiente. Además, éstos se deben endurecer del modo más rápido e ininterrumpido posible, también en condiciones húmedas-frías, y en este caso formar una superficie uniforme sin turbideces, manchas o cráteres. Un revestimiento endurecido debe poseer finalmente una dureza elevada con fragilidad reducida, para resistir lo mejor posible el esfuerzo mecánico. Para aplicaciones exigentes desde el punto de vista óptico, a modo de ejemplo capas cubrientes de suelos, un revestimiento debe presentar además una tendencia lo más reducida posible al amarilleamiento bajo la influencia de la luz.

15 Para obtener estas propiedades, en revestimientos de resinas epoxi según el estado de la técnica se emplean habitualmente diluyentes. Los diluyentes mejoran la elaborabilidad, reducen la fragilidad del revestimiento y mejoran la calidad de la superficie, reduciendo la aparición de efectos de enrojecimiento. Se denominan "efectos de enrojecimiento" deficiencias de superficie que se presentan en el endurecimiento, como turbideces, manchas, rugosidad y pegajosidad, que son ocasionadas por formación de sales ("enrojecimiento") de aminas con dióxido de carbono (CO₂) del aire, y se presentan en especial en el caso de humedad del aire elevada y bajas temperaturas.

20 Los diluyentes empleados habitualmente, en especial alcohol bencílico, así como glicoles y alquilfenoles, no son reactivos frente a resinas epoxi a temperatura ambiente, y por lo tanto no se incorporan en la matriz de resina en el caso de endurecimiento. No obstante, actualmente son deseables en medida creciente productos pobres en emisión, que presenten un contenido reducido de sustancias liberables por medio de procesos de evaporación o difusión tras el endurecimiento. Por lo tanto, para productos de resinas epoxi pobres en emisión, los diluyentes no incorporables se pueden emplear solo en cantidad muy reducida, o no se pueden emplear en absoluto.

25 Otra posibilidad de diluir resinas epoxi consiste en el empleo de cantidades elevadas de aminas primarias reducidas en el componente endurecedor. No obstante, tales aminas, como por ejemplo dietilentriamina, isoforondiamina o xililendiamina, presentan un olor intenso, son fuertemente irritantes para la piel y los ojos, así como sensibilizantes, y conducen a efectos de enrojecimiento de manera acrecentada.

30 El documento US 5 426 157 describe composiciones de resinas epoxi que contienen diaminas N,N'-dimetiladas. El documento US 5 739 209 describe diaminas monoalquiladas partiendo de 2-metil-1,5-pentanodiamina como endurecedores para resinas epoxi con flexibilidad y estabilidad elevada. No obstante, las diaminas descritas diluyen apenas insuficientemente revestimientos de resina epoxi pobres en emisión.

35 El documento EP 2 159 218 A da a conocer composiciones de amina, así como composiciones de amina-epoxi, que contienen N,N'-dimetil-meta-xililendiamina.

Descripción de la invención

40 Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición una amina que se pueda emplear ventajosamente en productos de resinas epoxi pobres en emisión, que se endurecen a temperatura ambiente, que son apropiados en especial para fines de revestimiento, diluyéndose la resina epoxi de modo muy conveniente, posibilitando un endurecimiento rápido e ininterrumpido, y reduciéndose la fragilidad de la resina endurecida.

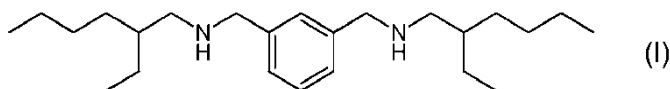
45 Sorprendentemente se descubrió que la amina de la fórmula (I) resuelve este problema de modo muy conveniente. Ésta es pobre en olor y poco volátil, aunque presenta muy baja viscosidad y diluye revestimientos de resina epoxi sorprendentemente bien, sin retrasar demasiado la velocidad de endurecimiento ni ocasionar efectos de enrojecimiento. En el caso de endurecimiento, ésta se incorpora en la matriz de resina y contribuye muy efectivamente a la reducción de la fragilidad en el caso de dureza elevada. En contrapartida a aminas similares, como 1,3-bis(bencilaminometil)benceno o 1,3-bis(2-feniletilaminometil)benceno, sorprendentemente esta no ocasiona un amarilleamiento intensificado del revestimiento endurecido.

Con la amina de la fórmula (I) son accesibles endurecedores para resinas epoxi pobres en emisión, que se endurecen a temperatura ambiente, que cumplen las condiciones para sellos de calidad ecológicos, a modo de ejemplo según Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) y US Green Building Council (LEED), y simultáneamente satisfacen requisitos elevados respecto a propiedades de elaboración y empleo.

- 5 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Son objeto de las reivindicaciones dependientes formas especialmente preferentes de realización de la invención.

Vías para la realización de la invención

Es objeto de la invención una amina de la fórmula (I).



- 10 Los nombres de sustancias que comienzan con “poli”, como poliamina, poliol o poliepóxido, designan sustancias que contienen por molécula formalmente dos o mas de los grupos funcionales que se presentan en su nombre.

Se denomina “hidrógeno de amina” los átomos de hidrógeno de grupos amino primarios y secundarios.

Se denomina “peso equivalente de hidrógeno de amina” la fracción ponderal de un endurecedor o de una amina por hidrógeno de amina presente en el endurecedor o en la amina.

- 15 Se denomina “diluyente no incorporable” una sustancia soluble en una resina epoxi y reductora de su viscosidad, que no se incorpora a la matriz de resina mediante enlace covalente en el caso de endurecimiento de la resina epoxi.

En el presente documento, con el concepto “viscosidad” se designa la viscosidad dinámica o la viscosidad de cizallamiento que se define mediante la relación entre la tensión de corte y la tasa de cizallamiento (gradiente de velocidad), y se determina como se describe en los ejemplos de realización.

- 20

En el caso de la amina de la fórmula (I) se trata de 1,3-bis(2-etilhexilaminometil)benceno.

La amina de la fórmula (I) se puede obtener de modo especialmente ventajoso mediante alquilación reductiva de 1,3-bis(aminometil)benceno (meta-xilendiamina o MXDA) con 2-etilhexanal. La alquilación reductiva se puede efectuar directamente con hidrógeno molecular, o indirectamente a través de transferencia de hidrógeno de otros reactivos. Preferentemente se emplea hidrógeno molecular. En este caso, las condiciones se seleccionan ventajosamente de modo que, por una parte, se alquilen fácilmente los grupos amino primarios con buena selectividad y, por otra parte, no se hidrogene el anillo de benceno.

- 25

Preferentemente se trabaja a una presión de hidrógeno de 5 a 100 bar, a una temperatura de 40 a 120°C, y en presencia de un catalizador apropiado. Como catalizador son preferentes paladio sobre carbono (Pd/C), platino sobre carbono (Pt/C), catalizador de Adams y níquel Raney, en especial paladio sobre carbono y platino sobre carbono.

- 30

La obtención de la amina de la fórmula (I) mediante alquilación reductiva del modo descrito es especialmente ventajosa para el empleo como componente de endurecedores para resinas epoxi, ya que los grupos amino primarios se alquilan fácilmente con buena selectividad, mientras que los grupos amino secundarios apenas se pueden alquilar ulteriormente. Por lo tanto, el producto del procedimiento de obtención descrito se puede emplear sin elaboración ulterior para el endurecimiento de resinas epoxi del modo descrito.

- 35

Por consiguiente, otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de la amina de la fórmula (I) mediante alquilación reductiva de 1,3-bis(aminometil)benceno con 2-etilhexanal e hidrógeno.

Preferentemente se emplean 2-etilhexanal y 1,3-bis(aminometil)benceno en proporción molar en el intervalo de 1,4/1 a 2,4/1, en especial 1,6/1 a 2,2/1. En el caso de aplicación en el endurecedor de resina epoxi, una proporción molar de < 1,4/1 puede conducir a resultados insatisfactorios respecto a la acción diluyente y al enrojecimiento, mientras que una proporción molar > 2,4/1 requiere una purificación subsiguiente costosa.

- 40

Es especialmente preferente una proporción molar de aproximadamente 2/1. En este caso, la amina de la fórmula (I) es obtenible en pureza elevada sin elaboración adicional, y ocasiona una excelente acción diluyente y reductora de la fragilidad como componente de endurecedores de resinas epoxi.

- 5 Además es especialmente preferente una proporción molar de aproximadamente 1,6/1. La mezcla de reacción resultante, además de la amina de la fórmula (I), contiene también fracciones considerables de N-2-etilhexil-1,3-bis(aminometil)benceno. Como componente de endurecedores de resinas epoxi, éste tiene una buena acción diluyente, una acción reductora de la fragilidad moderada, y posibilita un endurecimiento especialmente rápido.

- 10 La amina de la fórmula (I) se puede obtener también de un modo diferente a la alquilación reductiva, en especial mediante reacción de 1,3-bis(aminometil)benceno con cloruro de 2-etilhexilo o bromuro de 2-etilhexilo en una proporción apropiada. En este caso se producen mezclas de reacción que presentan típicamente una fracción considerable de grupos amino doblemente alquilados.

- 15 La amina de la fórmula (I) es una sustancia poco volátil, pobre en olor, de muy baja viscosidad. Ésta presenta una reactividad tan reducida frente a CO₂, que – en contrapartida a muchas aminas conocidas por el estado de la técnica – no tiende a la formación de costras ni a precipitaciones o aumentos de viscosidad en el aire. Ésta muestra una excelente compatibilidad con otras aminas y con resinas epoxi. A pesar de la presencia del anillo aromático, en el revestimiento de resina epoxi endurecido, éste no conduce sorprendentemente al amarilleamiento intensificado bajo influencia de la luz.

Otro objeto de la invención es el empleo de la amina de la fórmula (I) como diluyente, en especial en endurecedores para resinas epoxi.

- 20 La amina de la fórmula (I) presenta un peso equivalente de hidrógeno de amina relativamente elevado. De este modo, ésta se puede emplear en cantidades considerables en endurecedores para resinas epoxi y diluir las mismas sin influir demasiado sobre la reacción de endurecimiento.

- 25 En el caso de endurecedores para resinas epoxi con viscosidad elevada, a modo de ejemplo con una viscosidad a 20°C por encima de 500 mPa.s, en especial por encima de 1000 mPa.s, la amina de la fórmula (I) puede reducir considerablemente su viscosidad.

Mediante el empleo de la amina de la fórmula (I) como diluyente son accesibles endurecedores para resinas epoxi de baja viscosidad, que están completamente exentos de diluyentes no incorporables y resinas epoxi pobres en emisión con dureza elevada, fragilidad reducida y tendencia al amarilleamiento reducida.

- 30 Otro objeto de la invención es un endurecedor, apropiado para el endurecimiento de resinas epoxi, que comprende la amina de la fórmula (I) y al menos una poliamina A, que presenta al menos tres hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido.

Como poliamina A son apropiadas en especial las siguientes poliaminas:

- 35 • diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas primarias, en especial 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 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-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-Octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano (H₁₂-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, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 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)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]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-bis(aminometil)-benceno;
- 40 • triaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas primarias, en especial 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 y tris(3-aminopropil)amina;
- 45 • diaminas alifáticas primarias que contienen grupos éter, en especial bis(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctan-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)politetrahydrofuranos y otras politetrahydrofurandiaminas, diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter a partir de la propoxilación y subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, disponibles en especial como Jeffamine[®] RFD-270 (de Huntsman), así como polioxialquilendiaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilendiolos y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine[®] (de huntsman), bajo el nombre polieteraminas (de BASF) o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil). Polioxialquilendiaminas especialmente apropiadas son Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] EDR-104, Jeffamine[®] EDR-148 y Jeffamine[®] EDR-176, así como aminos correspondientes de BASF o Nitroil;

- polioxialquilentriaminas primarias, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilentrioles y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine[®] (de Huntsman), bajo el nombre polieteraminas (de BASF) o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil), en especial Jeffamine[®] T-403, Jeffamine[®] T-3000, Jeffamine[®] T-5000, así como aminos correspondientes de BASF o Nitroil;

- poliaminas que presentan grupos amino terciarios con dos grupos amino primarios alifáticos, como en especial 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 los productos de la cianoetilación doble y la subsiguiente reducción de aminos grasas, que son derivadas de ácidos grasos naturales, como N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina y N,N-bis(3-aminopropil)seboalquilamina, disponible como Triameen[®] Y12D y Triameen[®] YT (de Akzo Nobel);

- poliaminas que presentan grupos amino terciarios con tres grupos amino primarios alifáticos, como, en especial, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina y tris(3-aminopropil)amina;

- poliaminas que presentan grupos amino secundarios con dos grupos amino primarios alifáticos, como, en especial, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis(hexametil)triamina (BHMT), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA) y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (las denominadas "higher etilenepolyamine", HEPA), productos de la cianoetilación o cianobutilación múltiple, y subsiguiente hidrogenación de di- y poliaminas primarias con al menos dos grupos amino primarios, como dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N3-(3-amino-pentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina y N,N'-bis(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina;

- una poliamina que presenta un grupo amino primario y un grupo amino secundario, como, en especial, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-aminometil-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, diaminas grasas, como N-coco-alquil-1,3-propanodiamina y productos de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas primarias alifáticas con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o fumárico, diésteres de ácido citracónico, acrilatos y metacrilatos, amidas de ácido acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, transformados en proporción molar 1 : 1, además de productos de la alquilación reductiva parcial de poliaminas primarias alifáticas con aldehídos o cetonas, en especial N-2-etilhexil-1,3-bis(aminometil)benceno, así como poliaminas estirenizadas parcialmente, en especial Gaskamine[®] 240 (de Mitsubishi Gas Chemical (MGC));

- poliaminas aromáticas, como, en especial, m- y p-fenilendiamina, 4,4'-, 2,4' y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), 2,4- y 2,6-toluilendiamina, mezclas de 3,5-dimetiltio-2,4- y -2,6-toluilendiamina (disponible como Ethacure[®] 300 de Albermarle), mezclas de 3,5-dietil-2,4- y -2,6-toluilendiamina (DETDA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propilen-bis(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis(4-aminobenzoato), bis(4-aminobenzoato) de óxido de politetrametileno (disponible como Versalink[®] de Air Products), 1,2-bis(2-aminofeniltio)etano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) y terc-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato);

- aductos de las poliaminas citadas anteriormente con epóxidos y resinas epoxi, en especial aductos de las citadas poliaminas con diepóxidos en proporción molar de aproximadamente 2/1, aductos con monoepóxidos en

proporción molar de al menos 1/1, así como productos de reacción de aminas y epiclorhidrina, en especial el de 1,3-bis(aminometil)benceno, disponible comercialmente como Gaskamine[®] 328 (de MGC);

- poliamidoaminas, que representan productos de reacción de un ácido carboxílico mono- o polivalente, o bien sus ésteres o anhídridos, en especial de un ácido graso dímero, y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática empleada en exceso estequiométrico, en especial una polialquilendiamina, como por ejemplo DETA o TETA, en especial las poliamidoaminas disponibles comercialmente Versamid[®] 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur[®] 223, 250 y 848 (de Huntsman), Euretek[®] 3607 y 530 (de Huntsman) y Beckopox[®] EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec); y
- fenalcaminas, también llamadas bases de Mannich, que representan productos de reacción de una reacción de Mannich de fenoles, en especial cardanol, con aldehídos, en especial formaldehído, y poliaminas, en especial las fenalcaminas disponibles comercialmente Cardolite[®] NC-541, NC-557, NC-558, NC-566, Lite 2001 y Lite 2002 (de Cardolite), Aradur[®] 3440, 3441, 3442 y 3460 (de Huntsman) y Beckopox[®] EH 614, EH 621, EH 624, EH 628 y EH 629 (de Cytec).

La poliamina A se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,12-dodecanodiamina, 1,3-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano (HMDA), bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-amino-metil-3,3,5-trimetilciclohexano (IPD), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno (MXDA), bishexametilendiamina (BHMT), dietilendiamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA) y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, como polietilenpoliaminas con 5 a 7 unidades etilenamina (HEPA), dipropilendiamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter a partir de la propoxilación y subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano con un peso molecular en el intervalo de 200 a 300 g/mol, en especial Jeffamine[®] RFD-270 (de Huntsman), polioxialquilendiaminas y polioxialquilendiaminas con un peso molecular en el intervalo de 200 a 500 g/mol, en especial los tipos Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 y Jeffamine[®] T-403, así como derivados de estas poliaminas en forma de aductos con epóxidos, en especial monoepóxidos o resinas epoxi, o en forma de aductos de Michael, bases de Mannich o poliamidoaminas.

Estas poliaminas A preferentes son especialmente compatibles con resinas epoxi y posibilitan películas de calidad elevada.

La poliamina A representa de modo especialmente preferente un aducto con un epóxido, en especial un aducto con un epóxido, en especial un aducto con una resina epoxi o con un monoepóxido. Tales aductos muestran excelentes propiedades como endurecedores para resinas epoxi, en especial una alta velocidad de endurecimiento, también a bajas temperaturas, y una tendencia poco marcada a efectos de enrojecimiento. Estos proporcionan películas de excelente calidad, pero son apropiadas para aplicaciones de revestimiento solo si se diluyen en gran medida, debido a su viscosidad elevada. En el estado de la técnica, esto se consigue típicamente mediante mezclas que contienen diluyentes no incorporables y mayores cantidades de diaminas primarias reducidas, relativamente volátiles. No obstante, si en este caso se debe prescindir de diluyentes no incorporables, tales endurecedores presentan una viscosidad demasiado elevada, o conducen a fuertes efectos de enrojecimiento. Mediante la dilución de tales aductos con la amina de la fórmula (I) son accesibles endurecedores para resinas epoxi con excelentes propiedades para revestimientos pobres en emisión.

La poliamina A representa de modo especialmente preferente un aducto con un monoepóxido aromático. Tales aductos presentan una viscosidad moderada y son convenientemente compatibles con resinas epoxi. Monoepóxidos especialmente preferente son glicidiléteres aromáticos, en especial los cresilglicidiléteres. Como cresilglicidiléteres son apropiados todos los cresilglicidiléteres isómeros y mezclas de los mismos, en especial tipos disponibles comercialmente, como, en especial, Araldite[®] DY-K (de Huntsman), Polypox[™] R6 (de Dow), Heloxy[™] KR (de Hexion) o Erisys[®] GE-10 (de CVC Spec. Chem.). Tal aducto presenta una compatibilidad especialmente buena con los productos de resina epoxi habituales, y posibilita películas endurecidas de brillo elevado y dureza elevada.

En un aspecto de la invención, el endurecedor contiene al menos dos poliaminas A diferentes, en especial al menos una poliamina A1, que representa preferentemente un aducto con un epóxido, y al menos una poliamina A2, que representa una poliamina no convertida en aducto. Mediante la dilución de tal mezcla de poliamina A1 y poliamina A2 con la amina de la fórmula (I), tanto la viscosidad, como también el contenido en grupos amino primarios, se pueden mantener tan reducidos que son obtenibles revestimientos pobres en emisión con buena elaborabilidad, tendencia reducida a efectos de enrojecimiento, rápido endurecimiento y fragilidad reducida.

La amina de la fórmula (I) en el endurecedor se presenta preferentemente en una cantidad tal que sus hidrógenos de amina constituyen un 1 a un 75 %, preferentemente un 2 a un 50 %, en especial un 5 a un 30 % de la totalidad de hidrógenos de amina presentes en el endurecedor.

5 Además, la amina de la fórmula (I) en el endurecedor se presenta preferentemente en una cantidad tal que su fracción ponderal constituye un 1 a un 95 %, preferentemente un 5 a un 75 %, en especial un 5 a un 50 % de la suma de todas las aminas reactivas frente a grupos epóxido. Tales endurecedores se distinguen por una viscosidad reducida y posibilitan revestimientos de resina epoxi con alta velocidad de endurecimiento, apenas tendencia a efectos de enrojecimiento y dureza elevada con fragilidad reducida.

10 Además, el endurecedor puede contener al menos un acelerador. Como acelerador son apropiadas sustancias que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, en especial ácidos o compuestos hidrolizables para dar ácidos, en especial ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecylbencenosulfónico, sulfonatos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, como, en especial, ácido fosfórico, o mezclas de los citados ácidos y ésteres de ácido; además aminas terciarias, como, en especial, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, bencildimetilamina, α -metilbencildimetilamina, trietanolamina, dimetil-aminopropanolamina, imidazoles, como, en especial, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, sales de tales aminas terciarias, sales de amonio cuaternarias, como, en especial, cloruro de benciltrimetilamonio, amidinas, como, en especial, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, guanidinas, como, en especial, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, fenoles, en especial bisfenoles, resinas fenólicas y bases de Mannich, como, en especial, 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y polímeros de fenol, formaldehído y N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, fosfitos, como, en especial, di- y trifenilfosfitos, así como compuestos que presentan grupos mercapto. Los aceleradores preferentes son ácido salicílico y/o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

25 El endurecedor puede contener además un diluyente no incorporable, en especial xileno, 2-metoxietanol, dimetoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-isopropoxietanol, 2-butoxietanol, 2-fenoxietanol, 2-benciloxietanol, alcohol bencílico, etilenglicol, dimetiléter de etilenglicol, dietiléter de etilenglicol, dibutiléter de etilenglicol, difeniléter de etilenglicol, dietilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, mono-n-butiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, di-n-butiléter de dietilenglicol, butiléter de propilenglicol, feniléter de propilenglicol, dipropilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, di-n-butiléter de dipropilenglicol, N-metilpirrolidona, difenilmetano, diisopropilnaftalina, fracciones de petróleo, como por ejemplo tipos de Solvesso® (de Exxon), alquiflenoles, como terc-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol y 8,11,14-pentadecatrienilfenol (Cardanol, de aceite de cáscaras de anacardo, disponible, a modo de ejemplo, como Cardolite NC-700 de Cardolite Corp., USA), fenol estirenizado, bisfenoles, resinas de hidrocarburo aromáticas, en especial tipos que contienen grupos fenol, fenol alcoxilado, en especial fenol etoxilado o propoxilado, en especial 2-fenoxietanol, adipatos, sebacatos, ftalatos, benzoatos, fosfatos y sulfatos orgánicos y sulfonamidas. Son preferentes alcohol bencílico, dodecilfenol, terc-butilfenol, fenol estirenizado, fenol etoxilado y resinas de hidrocarburo aromáticas que contienen grupos fenol, en especial los tipos de Novares®-Typen LS 500, LX 200, LA 300 y LA 700 (de Rütgers).

40 El endurecedor no contiene preferentemente, o presenta solo un contenido reducido en diluyentes no incorporables, de modo especialmente preferente menos de un 25 % en peso, en especial menos de un 10 % en peso, y en el más preferente de los casos menos de un 5 % en peso. En especial no se añade ningún diluyente incorporable al endurecedor.

El endurecedor puede contener otras sustancias reactivas frente a grupos epóxido, a modo de ejemplo monoaminas, como hexilamina y bencilamina; poliaminas secundarias alifáticas; compuestos que presentan grupos mercapto, en especial los siguientes:

- 45
- polímeros de polisulfuro líquidos terminados en mercaptano, conocidos bajo el nombre comercial Thiokol® (de Morton Thiokol; a modo de ejemplo disponible en SPI Supplies, o en Toray Fine Chemicals), en especial 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 conocidos además bajo el nombre comercial Thioplast® (de Akzo Nobel), en especial los tipos G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 y G 4;
- 50
- éteres de polioxialquileo terminados en mercaptano, obtenibles, a modo de ejemplo, mediante reacción de polioxialquilendi- y -trioles, con epiclorhidrina, o bien con un óxido de alquileo, seguido de hidrogenosulfuro sódico;

- compuestos terminados en mercaptano en forma de derivados de polioxialquileo, conocidos bajo el nombre comercial Capcure® (de Cognis), en especial los tipos WR-8, LOF y 3-800;
- poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, a modo de ejemplo tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y di-(3-mercaptopropionato) de glicol, así como los productos de esterificación de polioxialquileodios y -trioles, trimetilolpropano etoxilado y dioles de poliéster con ácidos tiocarboxílicos, como ácido tioglicólico y ácido 2- o 3-mercaptopropiónico; y
- otros compuestos que presentan grupos mercapto, como, en especial, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2,2'-(etilendioxi)-dietanol (trietilenglicol-dimercapto) y etanodiol.

10 Otro objeto de la invención es una composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y el endurecedor descrito anteriormente.

Como resina epoxi son apropiadas resinas epoxi técnicas habituales. Éstas se obtienen de modo conocido, por ejemplo a partir de la oxidación de las correspondientes olefinas o a partir de la reacción de epíclorhidrina con los correspondientes polioles, polifenoles o aminas.

15 Como resina epoxi son especialmente apropiadas las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, a continuación denominadas "resina líquida". Éstas presentan una temperatura de transición vítrea por debajo de 25°C.

Del mismo modo son posibles como resina epoxi las denominadas resinas sólidas, que presentan una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C, y se pueden desmenuzar a 25°C para dar polvos apilables.

Resinas epoxi apropiadas son en especial resinas epoxi aromáticas, en especial los productos de glicidización de:

- 20 • bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, representando A acetona y F formaldehído, que sirvieron como eductos para la obtención de estos bisfenoles. En el caso de bisfenol-F también pueden estar presentes isómeros de posición, en especial derivados de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano;
- derivados de dihidroxibenceno, como resorcina, hidroquinona y brezocatequina;
- 25 • otros bisfenoles o polifenoles, como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)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,
- 30 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-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano, 1,5-dihidroxinaftalina, tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)éter y bis-(4-hidroxifenil)sulfona;
- productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas o novolacas cresólicas, también novolacas de bisfenol-F;
- 35 • aminas aromáticas, como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina, 4,4'-metilendifenildi-(N-metil)amina, 4,4'-[1,4-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina)-P), 4,4'-[1,3-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina)-M).

Otras resinas epoxi apropiadas son poliepóxidos alifáticos o cicloalifáticos, en especial

- 40 • glicidiléteres de C₂-a C₃₀-alcoholes saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, di-, tri- o tetrafuncionales, en especial etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, polipropilenglicoles, dimetilolciclohexano, neopentilglicol, dibromo-neopentilglicol, aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbita o glicerina, así como glicerina alcoxilada o trimetilolpropano alcoxilado;

- una resina líquida de bisfenol-A, -F o -A/F, o bien los productos de glicidización de bisfenol-A, -F o -A/F;
- un derivado de N-glicidilo de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, como cianurato de triglicidilo y isocianurato de triglicidilo, así como productos de reacción de epiclorhidrina e hidantoína;
- resinas epoxi de la oxidación de olefinas, como en especial vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatieno, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

La resina epoxi es preferentemente una resina líquida a base de un bisfenol, en especial un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, como se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, en Dow, Huntsman y Hexion. Estas resinas líquidas presentan una viscosidad reducida para resinas epoxi, y buenas propiedades como revestimiento en estado endurecido. En caso dado, éstas pueden estar presentes en combinación con resina sólida de bisfenol-A o resina epoxi de bisfenol-F-novolaca.

La resina epoxi preferente es una resina líquida a base de un bisfenol, en especial un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, como se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, en Dow, Huntsman y Hexion. Estas resinas líquidas presentan una viscosidad reducida para resinas epoxi, y buenas propiedades como revestimiento en estado endurecido. En caso dado, éstas pueden estar presentes en combinación con resina sólida de bisfenol-A o resina epoxi de bisfenol-F-novolaca.

La resina epoxi puede contener un diluyente reactivo, en especial un diluyente reactivo que presenta al menos un grupo epóxido. Como diluyentes reactivos son apropiados, a modo de ejemplo, los glicidiléteres de fenoles mono- o polivalentes y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, como, en especial, los ya citados poliglicidiléteres de di- o polioles, así como además, en especial, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, bencilglicidiléter, p-n-butil-fenilglicidiléter, p-terc-butil-fenilglicidiléter, nonilfenilglicidiléter, alilglicidiléter, butilglicidiléter, hexilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, así como glicidiléter de alcoholes naturales, como por ejemplo C₈- a C₁₀-alquilglicidiléter o C₁₂- a C₁₄-alquilglicidiléter. La adición de un diluyente reactivo a la resina epoxi ocasiona una reducción de la viscosidad, así como una reducción de la temperatura de transición vítrea y de los valores mecánicos.

En caso dado, la composición de resina epoxi contiene otros componentes, en especial sustancias auxiliares y aditivos empleados habitualmente en composiciones de resina epoxi, a modo de ejemplo los siguientes:

- disolventes, diluyentes, agentes auxiliares filmógenos o agentes de extensión, como, en especial, los diluyentes no incorporables ya citados;
- diluyentes reactivos, en especial diluyentes reactivos que presentan grupos epóxido, como se mencionaron anteriormente, aceite de soja o aceite de linaza epoxidado, compuestos que presentan grupos acetoacetato, en especial polioles acetoacetilados, butirolactona, carbonatos, aldehídos, así como además isocianatos y siliconas que presentan grupos reactivos;
- polímeros, en especial poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), polímeros con grupos carboxilo, poliamidas, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-estireno, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en especial del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en especial polietilenos clorosulfonados y polímeros fluorados, melaminas modificadas con sulfonamida y ceras de Montana purificadas;
- cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio molturado o precipitado, que están revestidos, en caso dado, con ácidos grasos, en especial estearatos, barita (espato pesado), talcos, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, mica ferrosa, dolomita, volastonita, caolín, mica (silicato de potasio-aluminio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos, cementos, yesos, cenizas volantes, hollín, grafito, polvo metálico, como aluminio, cobre, hierro, cinc, plata o acero, polvo de PVC o esferas huecas;
- fibras, en especial fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras cerámicas o fibras de material sintético, como fibras de poliamida o fibras de polietileno;
- pigmentos, en especial dióxido de titanio y óxidos de hierro;

- los aceleradores citados anteriormente;
 - modificadores de reología, en especial espesantes o agentes antisedimentación;
 - rectificadores de la adherencia, en especial organoalcoxisilanos;
 - estabilizadores contra oxidación, calor, luz y radiación UV;
- 5 • sustancias ignífugas, en especial hidróxido de aluminio (ATH), dihidróxido de magnesio (MDH), trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, ácido bórico (B(OH)₃), borato de cinc, fosfato de cinc, borato de melamina, cianurato de melamina, polifosfato amónico, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, óxidos de difenilo polibromados o difeniléter, fosfatos, como, en especial fosfato de difenilcresilo, bis(difenilfosfato) de resorcinol, oligómero de difosfato de resorcinol, difosfito de tetrafenilresorcinol, difosfato de etilendiamina y
- 10 bis(difenilfosfato) de bisfenol-A, fosfato de tris(cloroetil), fosfato de tris(cloropropilo) y fosfato de tris(dicloroisopropilo), fosfato de tris[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo], tetrabromo-bisfenol-A, bis(2,3-dibromopropiléter) de bisfenol A, resinas epoxi bromadas, etilen-bis-(tetrabromoftalimida), etilen-bis(dibromonorbomandicarboximida), 1,2-bis(tribromofenoxi)etano, isocianurato de tris(2,3-dibromopropilo), tribromofenol, hexabromociclododecano, bis(hexaclorociclopentadien)ciclooctano y cloroparafinas;
- 15 • sustancias tensioactivas, en especial agentes humectantes, agentes diluyentes, agentes de ventilación y antiespumantes;
- biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico.

La composición de resina epoxi contiene preferentemente sustancias auxiliares y aditivos adicionales, en especial agentes humectantes, agentes diluyentes, antiespumantes, estabilizadores, pigmentos y catalizadores, en especial

20 ácido salicílico o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

Preferentemente, la composición de resina epoxi no contiene, o presenta solo un contenido reducido en diluyentes no incorporables, de modo especialmente preferente menos de un 10 % en peso, en especial menos de un 5 % en peso, en el más preferente de los casos menos de un 2 % en peso.

En la composición de resina epoxi, la proporción del número de grupos reactivos frente a grupos epóxido frente al

25 número de grupos epóxido se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,5 a 1,5, en especial 0,7 a 1,2. Los hidrógenos de amina presentes en la composición de resina epoxi y otros grupos reactivos frente a grupos epóxido, presentes en caso dado, reaccionan con los grupos epóxido bajo su apertura de anillo (reacción de adición). Como resultado de estas reacciones, la composición polimeriza y se endurece finalmente. Para el especialista es sabido que los grupos amino primarios son difuncionales frente a grupos epóxido y, por consiguiente, un grupo amino

30 primario cuenta como dos grupos reactivos frente a grupos epóxido.

La composición de resina epoxi es especialmente una composición de dos componentes, constituida por

- (i) un componente de resina que contiene al menos una resina epoxi, y
- (ii) un componente endurecedor que contiene el endurecedor descrito.

Los componentes de la composición de dos componentes se almacenan respectivamente en un envase propio.

35 Otros componentes de la composición de resina epoxi de dos componentes pueden estar presentes como componentes del componente de resina o del componente endurecedor, siendo otros componentes reactivos frente a grupos epóxido preferentemente un componente del componente endurecedor. Un envase apropiado para el almacenaje del componente de resina o endurecedor es especial un barril, un bidón, una bolsa, un cubo, una caja, un cartucho o un tubo. Los componentes son almacenables, es decir, antes de su aplicación se pueden almacenar

40 durante varios meses hasta un año y más tiempo, sin que se modifiquen en sus respectivas propiedades en una medida relevante para su empleo. Para la aplicación de la composición de resina epoxi de dos componentes, el componente de resina y el componente endurecedor se mezclan entre sí poco antes de la aplicación o durante la misma. La proporción de mezcla entre ambos componentes se selecciona preferentemente de modo que los grupos del componente endurecedor reactivos frente a grupos epóxido están en una proporción apropiada respecto a los

45 grupos epóxido del componente de resina, como se describe anteriormente. En partes en peso, la proporción de mezcla entre el componente de resina y el componente endurecedor se sitúa habitualmente en el intervalo de 1:10 a

10:1. El mezclado de ambos componentes se efectúa por medio de un procedimiento apropiado; éste se puede efectuar continua o discontinuamente. Si el mezclado se efectúa antes de la aplicación, se debe procurar que entre el mezclado de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, ya que de este modo se puede llegar a averías, como por ejemplo una degradación retardada o incompleta de la adherencia con el sustrato. El mezclado se efectúa en especial a temperatura ambiente, que se sitúa típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, de modo preferente en aproximadamente 10 a 30°C.

Con el mezclado de ambos componentes comienza el endurecimiento mediante reacción química, como se describe anteriormente. El endurecimiento se efectúa en especial a temperatura ambiente. Éste se extiende típicamente durante algunos días a semanas, hasta que ha concluido sensiblemente bajo las condiciones dadas. La duración depende entre otras cosas de la temperatura, la reactividad de los componentes y su estequiometría, así como de la presencia de aceleradores.

Por consiguiente, otro objeto de la invención es también una composición endurecida, obtenida a partir del endurecimiento de una composición de resina epoxi como se describe en el presente documento.

La aplicación de la composición de resina epoxi se efectúa sobre al menos un sustrato, siendo especialmente apropiados los siguientes:

- vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, ladrillos, tejas, yeso y piedras naturales, como granito o mármol;
- metales y aleaciones, como aluminio, hierro, acero y metales no ferrosos, incluyendo metales refinados superficialmente y aleaciones, como metales galvanizados y cromados;
- cuero, materiales textiles, papel, madera, con resinas, a modo de ejemplo resinas fenólicas, de melamina o epoxi, materiales de madera enlazados, materiales compuestos de resina-material textil, y otros compuestos denominados polímeros;
- materiales sintéticos, en especial PVC duro y blando, ABS, policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, resinas epoxi, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM y EPDM, estando tratados superficialmente los materiales sintéticos, en caso dado, por medio de plasma, corona o llamas;
- materiales sintéticos reforzados con fibras, como materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFK), materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio (GFK) y compuestos de moldeo laminares (SMC);
- sustratos revestidos, como metales o aleaciones revestidos con polvo;
- pinturas y esmaltes.

En caso necesario, los sustratos se pueden tratar previamente antes de la aplicación de la composición de resina epoxi. Tales tratamientos previos comprenden en especial procedimientos de purificación físicos y/o químicos, a modo de ejemplo esmerilado, tratamiento por chorro de arena, tratamiento por chorro de bolas, cepillado y/o soplado, así como, además, tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un agente de imprimación.

La composición de resina epoxi descrita es empleable ventajosamente como material compuesto fibroso (composite), masa de colada, masa para juntas, pegamento, capa, revestimiento, pintura, esmalte, masa de sellado, capa de imprimación o imprimador. Ésta es empleable en especial como masa de colada, masa de sellado y pegamento, como por ejemplo a modo de masa de electrosellado, masa de obturación, pegamento para carrocerías, pegamento para elementos tipo sandwich, pegamento para semicoquillas, a modo de ejemplo para palas de rotor de instalaciones eólicas, pegamento para elementos de puenteado o pegamento de anclaje; así como además a modo de capa, revestimiento, pintura, esmalte, sellado, capa de imprimación e imprimador para aplicaciones de construcción e industriales, como, en especial, como recubrimiento de suelos y revestimiento de suelos para interiores, como oficinas, naves industriales, gimnasios o cámaras frigoríficas, o en exteriores para balcones, terrazas, parkings, puentes o tejados, como revestimiento protector para hormigón, cemento, metales, materiales sintéticos o madera, a modo de ejemplo para el sellado superficial de construcciones de madera, automóviles, superficies de carga, tanques, depósitos, pozos, conductos tubulares, oleoductos, máquinas o construcciones de acero, a modo de ejemplo de barcos, muelles, plataformas de costa afuera, compuertas de esclusa, centrales hidroeléctricas, construcciones fluviales, piscinas, instalaciones eólicas, puentes, chimeneas, gruas o tablestacas;

así como además a modo de pintura previa, pintura adhesiva, imprimador anticorrosivo, o para la hidrofobización de superficies. Sobre la composición de resina epoxi completa o parcialmente endurecida se puede aplicar una revestimiento ulterior, una capa ulterior, o una pintura ulterior, en especial en el caso de empleo como revestimiento, capa o pintura, pudiéndose tratar en el caso de esta capa ulterior igualmente de una composición de resina epoxi, pero también de otro material, en especial de un revestimiento de poliuretano o poliurea.

La composición de resina epoxi descrita es empleable de modo especialmente ventajoso como revestimiento. En este caso se entiende por revestimiento capas de cualquier tipo aplicadas superficialmente, en especial también pinturas, esmaltes, sellados, capas de imprimación e imprimadores, como se describen anteriormente. La composición de resina epoxi descrita es empleable de modo especialmente ventajoso en productos pobres en emisión con sellos de calidad ecológicos, a modo de ejemplo según Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) y US Green Building Council (LEED).

Como revestimiento, la composición de resina epoxi se emplea ventajosamente en un procedimiento para el revestimiento, presentando éste una consistencia líquida con baja viscosidad y buenas propiedades de nivelado, y en especial como revestimiento autonivelador sobre superficies predominantemente planas, o como pintura. La composición de resina epoxi en esta aplicación, inmediatamente tras el mezclado del componente de resina y el componente endurecedor, presenta una viscosidad, medida a 20°C, en el intervalo de 300 a 2000 mPa.s, preferentemente en el intervalo de 300 a 1500 mPa.s, de modo especialmente preferente en el intervalo de 300 a 1200 mPa.s. La composición térmica se aplica dentro del tiempo de elaboración en forma superficial como película delgada con un grosor de capa típicamente de unos 50 µm a aproximadamente 5 mm sobre un sustrato, típicamente a temperatura ambiente. La aplicación se efectúa en especial mediante colada sobre el sustrato a revestir y subsiguiente distribución uniforme con ayuda, a modo de ejemplo, de una rasqueta o paleta dentada. No obstante, la aplicación se puede efectuar también con un pincel o rodillo o como aplicación de pulverización, a modo de ejemplo como revestimiento anticorrosivo sobre acero. En el endurecimiento se producen típicamente películas sensiblemente claras, brillantes y no adhesivas, de dureza elevada y fragilidad reducida, que presentan una buena adherencia con los más diversos sustratos. Una película de dureza elevada y fragilidad reducida presenta preferentemente una dureza según König (dureza pendular según König, medida según DIN EN ISO 1522) en el intervalo de 100 a 200 s, en especial 120 a 180 s. Una dureza según König aún más elevada presenta típicamente también una fragilidad elevada, y una dureza según König más reducida es demasiado blanda para muchas aplicaciones de revestimiento.

Otro objeto de la invención es un artículo que contiene una composición endurecida, obtenida mediante el endurecimiento de la composición de resina epoxi descrita. En este caso, la composición endurecida se presenta en especial en forma de un revestimiento.

La composición de resina epoxi descrita se distingue por propiedades ventajosas. Esta presenta baja viscosidad y se endurece de manera rápida y sensiblemente sin efectos de enrojecimiento también en condiciones húmedas en frío, siendo obtenibles películas claras de dureza elevada, fragilidad reducida y tendencia al amarilleamiento reducida, incluso con fracciones reducidas, o completamente sin el empleo de diluyentes no incorporables, y con fracciones reducidas, o completamente sin el empleo de diaminas primarias reducidas, relativamente volátiles. Con la composición de resina epoxi descrita son accesibles productos de resina epoxi pobres en emisión, que cumplen las condiciones para muchos sellos de calidad ecológicos, y simultáneamente satisfacen requisitos elevados respecto a seguridad en el trabajo, propiedades de elaboración y empleo.

Ejemplos

A continuación se indican ejemplos de realización, que deben explicar más detalladamente la invención descrita. Naturalmente, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

"AHEW" representa el peso equivalente de hidrógeno de amina.

"EEW" representa el peso equivalente de epóxido.

"MGC" representa "Mitsubishi Gas Chemical".

"GT" representa "partes en peso".

1. Descripción de los métodos de medida

El contenido en amina, es decir, el contenido total en grupos amino en los compuestos obtenidos, se determinó mediante titrimetría (con HClO_4 0,1 N en ácido acético glacial, frente a violeta cristal), y se indica siempre en mmol de N/g.

5 Se midieron espectros infrarrojos (FT-IR) como películas no diluidas en un aparato 1600 de Perkin-Elmer equipado con unidad de medición ATR horizontal con cristal de ZnSe; las bandas de absorción se indican en números de onda (cm^{-1}) (ventana de medida: 4000-650 cm^{-1}).

10 Se llevó a cabo GC/MS bajo las siguientes condiciones: columna Agilent VF-5ms, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm grosor de película; tasa de calefacción 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 60 $^{\circ}\text{C}$ a 320 $^{\circ}\text{C}$, después se mantiene 15 minutos a 320 $^{\circ}\text{C}$; gas soporte He con tasa de flujo constante de 1,1 ml/min; inyector split 25:1, temperatura 230 $^{\circ}\text{C}$; método de ionización Cl^+ (metanol).

La viscosidad se midió en un viscosímetro cono-placa termostatzado Rheotec RC30 (diámetro de bola 50 mm, ángulo de cono 1 $^{\circ}$, distancia vértice de cono-placa 0,05 mm, tasa de cizallamiento 10-100 s^{-1}).

2. Substancias empleadas

15 Aducto EP 1: producto de reacción de 116,0 GT de 1,5-diamino-2-metilpentano y 182 GT de Araldite[®] DY-K; AHEW = 99,4 g/Eq; Viscosidad (20 $^{\circ}\text{C}$) = 5800 mPa·s

Aducto EP 2: producto de reacción de 136,2 GT de 1,3-bis(aminometil)-benceno y 182 GT de Araldite[®] DY-K; AHEW = 106,1 g/Eq; Viscosidad (20 $^{\circ}\text{C}$) = 28100 mPa·s

Aradur[®] 3442 fenalcamina; AHEW = 125 g/Eq;

(Huntsman) Viscosidad (20 $^{\circ}\text{C}$) = 10210 mPa·s

20 Gaskamine[®] 240 1,3-bis(aminometil)benceno estirenizado;

(MGC) AHEW = 103 g/Eq; Viscosidad (20 $^{\circ}\text{C}$) = 165 mPa·s

Jeffamine[®] RFD- diamina cicloalifática que contiene grupos éter de la propoxilación y subsiguiente aminación

270 (Huntsman) de 1,4-dimetilolciclohexano; AHEW = 67 g/Eq

Araldite[®] DY-K monoglicidiléter de cresol;

25 (Huntsman) EEW aprox. 182 g/Eq

Araldite[®] GY 250 bisfenol-A-diglicidiléter;

(Huntsman) EEW aprox. 187,5 g/Eq

Araldite[®] DY-E monoglicidiléter de un C_{12} - a C_{14} -alcohol;

(Huntsman) EEW aprox. 290 g/Eq

30 Ancamine[®] K 54 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol

(Air Products)

3. Obtención de aminas

Amina-1: 1,3-bis(2-etilhexilaminometil)benceno

35 En un matraz esférico se disolvieron 25,6 (0,20 mol) de 2-etilhexanal y 13,6 g (0,10 mol) de 1,3-bis(aminometil)benceno (de MGC) bajo atmósfera de nitrógeno en suficiente isopropanol. La disolución se agitó

durante 30 minutos a temperatura ambiente, y a continuación se hidrógeno a una presión de hidrógeno de 80 bar, una temperatura de 80°C y un flujo de 3 ml/min en una instalación de hidrogenación de funcionamiento continuo, con catalizador de lecho fijo de Pd/C. Para el control de la reacción se verificó por medio de espectroscopía IR si la banda de imina a aproximadamente 1665 cm⁻¹ había desaparecido. Después se concentró la disolución en vacío a 80°C. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 140 mPa·s a 20 °C, un contenido en amina de 5,50 mmol de N/g, una pureza de un 87,7 % (determinada por medio de cromatografía de gases) y un AHEW teórico de aprox. 180,3 g/Eq.

FT-IR: 2956, 2923, 2857, 2811, 1457, 1378, 1156, 1113, 776, 726, 699.

GC/MS: t_R = 15,56 min; m/z = 361,0 ([MH⁺]; masa teórica para C₂₄H₄₄N₂: 360.35).

- 10 Amina-2: mezcla de reacción que contiene 1,3-bis(2-etilhexilaminometil)benceno y N-2-etilhexil-1,3-bis(aminometil)benceno

15 Del mismo modo que se describió para la amina-1 se hicieron reaccionar 20,5 (0,16 mol) de 2-etilhexanal y 13,6 g (0,10 mol) de 1,3-bis(aminometil)benceno. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 100 mPa·s a 20°C, un contenido en amina de 6,39 mmol de N/g, un contenido en 1,3-bis(2-etilhexilaminometil)benceno de un 66,4 % en peso, un contenido en N-2-etilhexil-1,3-bis(aminometil)benceno de un 30,1 % en peso (determinado por medio de cromatografía de gases) y un AHEW teórico de aproximadamente 130,2 g/Eq.

Amina-3 (referencia): 1,3-bis(bencilaminometil)benceno

- 20 Del mismo modo que se describió para la amina-1 se hicieron reaccionar 21,2 (0,20 mol) de benzaldehído y 13,6 g (0,10 mol) de 1,3-bis(aminometil)benceno. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 230 mPa·s a 20 °C, un contenido en amina de 6,41 mmol de N/g y un AHEW teórico de aproximadamente 158,2 g/Eq.

Amina-4 (referencia): 1,3-bis(2-metilpropilaminometil)benceno

- 25 Del mismo modo que se describió para la amina-1 se hicieron reaccionar 14,4 g (0,2 mol) de isobutiraldehído y 13,6 g (0,1 mol) de 1,3-bis(aminometil)benceno. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 100 mPa·s a 20°C, un contenido en amina de 6,37 mmol de N/g y un AHEW teórico de aproximadamente 124 g/Eq.

Amina-5 (referencia): 1,3-bis(n-octilaminometil)benceno

- 30 Del mismo modo que se describió para la amina-1 se hicieron reaccionar 25,6 g (0,20 mol) de 1-octanal y 13,6 g (0,10 mol) de 1,3-bis(aminometil)benceno. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 130 mPa·s a 20°C, un contenido en amina de 5,45 mmol de N/g y un AHEW teórico de aproximadamente 180,3 g/Eq.

Amina-6 (referencia): N,N'-bis(2-etilhexil)-1,5-diamino-2-metilpentano

- 35 Del mismo modo que se describió para la amina-1 se hicieron reaccionar 25,6 g (0,20 mol) de 1-octanal y 11,6 g (0,10 mol) de 1,5-diamino-2-metilpentano (Dytek[®] A de Invista). Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 140 mPa·s a 20°C, un contenido en amina de 5,80 mmol de N/g y un AHEW teórico de aproximadamente 170,3 g/Eq.

4. Obtención de endurecedores

- 40 Para cada ejemplo se mezclaron las sustancias de contenido indicadas en la tabla 1 en las cantidades indicadas (en partes en peso) por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc.). 1 después del mezclado se indicó respectivamente la viscosidad de la composición de endurecedor. Los resultados se indican en la tabla 1.

En el caso de *HZ-1* a *HZ-3* se trata de endurecedores según la invención, en el caso de *Ref-1* a *Ref-3* se trata de ejemplos comparativos.

Ejemplo	<i>HZ-1</i>	<i>HZ-2</i>	<i>HZ-3</i>	<i>Ref-1</i>	<i>Ref-2</i>	<i>Ref-3</i>
Aducto EP 1	74,6	-	-	74,6	-	-
Aducto EP 2	-	79,6	-	-	79,6	-
Aradur [®] 3442	-	-	93,8	-	-	93,8
Amina-1	45,1	45,1	45,1	-	-	-
Amina-3	-	-	-	39,6	39,6	39,6
Viscosidad [mPa·s] (20°C)	790	1'240	1'170	1'650	2'570	1'730
AHEW [g]	119,6	126,9	138,8	114,2	121,5	133,4

Tabla 1: composiciones, viscosidades y AHEW de los endurecedores *HZ-1* a *HZ-3* y *Ref-1* a *Ref-3*.

- 5 Cada endurecedor de la tabla 1 contiene la amina-1, o bien la amina-3 en una cantidad tal, que sus hidrógenos de amina constituyen un 25 % de la totalidad de hidrógenos de amina presentes en el endurecedor.

5. Obtención de endurecedores y composiciones de resina epoxi

Para cada ejemplo se mezclaron las sustancias de contenido indicadas en las tablas 2 a 3 en las cantidades indicadas (en partes en peso) de componente endurecedor por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc.), y éstas se almacenaron bajo exclusión de humedad.

- 10 Del mismo modo se elaboraron y almacenaron las sustancias de contenido del componente de resina indicadas en las tablas 2 a 3.

A continuación se elaboraron ambos componentes de cada composición por medio del mezclador centrífugo para dar un líquido homogéneo, y éstos se examinaron inmediatamente de la siguiente manera:

10 minutos tras el mezclado se determinó la viscosidad a 20°C ("viscosidad (10')").

- 15 Se extendió una primera película en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y ésta se almacenó a 23±1°C y en un 50±5 % de humedad relativa (= clima normalizado, a continuación abreviado con "NK"), o bien se endureció. En esta película se determinó la dureza según König (dureza pendular según König, medida según la norma DIN EN ISO 1522) después de 2 días ("dureza según König (2d NK)"), o bien después de 4 días ("dureza según König (NK) (4d)"), o bien después de 7 días ("dureza según König (7d NK)"), o bien después de 4 semanas ("dureza según König (4w NK)"). Después de 4 días se valoró el aspecto de la película (en la tabla denominado "aspecto (NK)"). En este caso, se consideró "agradable" una película que era clara y presentaba una superficie brillante y no pegajosa sin estructura. En este caso, se denomina "estructura" cualquier tipo de dibujo o diseño sobre la superficie.
- 20

Se extendió una segunda película en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y ésta se almacenó directamente tras la aplicación durante 7 días a 8°C y en un 80 % de humedad relativa, y a continuación durante 3 semanas en NK, o bien se endureció. 24 horas tras la aplicación se colocó un tapón de botella de polipropileno sobre la película, bajo el cual se había ubicado una esponja húmeda. Después de 24 horas se retiró la esponja y el tapón, y se colocó en un nuevo punto de la película, donde se retiró de nuevo y se ubicó de nuevo después de 24 horas, en total 4 veces. A continuación se valoró el aspecto de esta película (en las tablas denominado "aspecto (8°/80%)"), del mismo modo que se describe para el aspecto (NK). En este caso se indicó respectivamente también el número de marcas que eran visibles a través de la esponja húmeda y/o el tapón superpuesto. Si en las marcas se presentaba una coloración o turbidez, esto se indica del mismo modo. En las películas endurecidas de este modo se determinó de nuevo la dureza según König, respectivamente después de 7 días a 8 °C y en un 80 % de humedad relativa ("dureza según König (7d en frío)", después de otros 2 días en NK ("dureza según König (+2d NK)"), o bien 7 días en NK ("dureza según König (+7d NK)"), o bien 3 semanas en NK ("dureza según König (+3w NK)"). Se determinó el amarilleamiento en una película extendida en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y endurecida durante 4 semanas en clima normalizado, que se almacenó a continuación durante 3 meses en una terraza bien soleada. La intensidad de amarilleamiento se valoró visualmente en comparación con una superficie de la película cubierta con lámina de aluminio.

Los resultados se indican en las tablas 2 a 3.

En el caso de *EZ-1* a *EZ-4* se trata de ejemplos según la invención, en el caso de *Ref-4* a *Ref-11* se trata de ejemplos comparativos.

			Ref-4	EZ-1	EZ-2	Ref-5	Ref-6	Ref-7	Ref-8
Comp. de resina:									
	Araldit® 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
Comp. de endurecedor:									
	Aducto EP 1		99,4	74,6	74,6	74,6	74,6	74,6	74.6
	Amina		-	-1 45,1	-2 32,6	-3 39,6	-4 31,1	-5 45,1	240 25.8
	Ancamine® K54		6,0	6,4	6,2	6,3	6,2	6,4	6.0
Viscosidad (10') [Pa·s]			2.90	1,11	1,45	1,54	1,65	1,10	1,62
Dureza según König (2d NK)			145	77	131	133	104	78	116
	[s]	(4d NK)	176	88	141	170	123	84	160
		(7d NK)	196	88	142	172	130	87	176
		(4w NK)	198	106	147	200	147	90	193

ES 2 625 749 T3

			Ref-4	EZ-1	EZ-2	Ref-5	Ref-6	Ref-7	Ref-8
Aspecto (NK)			agradable	agradable	agradable	agradable	turbio	l. turbio	agradable
Dureza según König	(7d kalt)	187	39	59	70	42	34	42	
(8°/80%)	(+2d NK)	161	75	125	147	87	67	66	
[s]	(+7d NK)	185	97	140	165	120	80	133	
	(+3w NK)	197	105	144	183	137	83	186	
Aspecto (8°/80%)		l. mate	agradable	l. mate	agradable	turbio, capa	l. mate	agradable	
Número de marcas		4 (d.)	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	1 (d.)	4 (d.)	
Amarilleamiento		mínimo	mínimo	mínimo	evidente	mínimo	mínimo	evidente	

Tabla 2: composición y propiedades de EZ-1, EZ-2 y Ref-4 a Ref-8. "l." representa "ligero"; "d." representa "débil"
¹ Gaskamine® 240

		Ejemplo	Ref-9	EZ-3	Ref-10	EZ-4	Ref-11
Comp. de resina:							
	Araldite® GY-250		167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
	Araldite® DY-E		31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Comp. de endurecedor:							
	Aducto EP 1		-	-	59,6	49,7	49,7
	Aducto EP 2		106,1	79,6	-		
	Jeffamine® RFD 270		-	-	26,8	22,3	22,3
	Amina-1		-	45,1	-	30,1	-
	Amina-6		-	-	-	-	28,4
	Ancamine® K 54		6,1	6,5	5,7	6,0	6.0

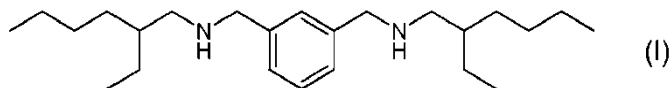
ES 2 625 749 T3

		Ejemplo	Ref-9	EZ-3	Ref-10	EZ-4	Ref-11
Viscosidad (10') [Pa·s]			5.29	1,53	1,74	0,91	1,01
Dureza según König [s]	(2d NK)		218	102	160	120	105
	(4d NK)		223	114	181	141	123
	(7d N K)		232	120	207	151	140
	(4w NK)		231	130	211	170	142
Aspecto (NK)			agradable	agradable	agradable	agradable	agradable
Dureza según König	(7d en frío)		139	56	113	52	38
(8°/80%)	(+2d NK)		207	106	178	91	83
[s]	(+7d NK)		217	122	192	126	118
	(+3w NK)		216	126	216	155	130
Aspecto (8°/80%)			mate	l.mate	agradable	agradable	l.mate
Número de marcas			4 (blanco)	4 (d.)	1 (d.)	1 (d.)	ninguna

Tabla 3: composición y propiedades de EZ-3, EZ-4 y Ref-9 a Ref-11. "Blanco" representa una coloración blanca de la marca; "d." representa "débil"

REIVINDICACIONES

1.- Amina de la fórmula (I)



2.- Procedimiento para la obtención de la amina según la reivindicación 1 mediante alquilación reductiva de 1,3-bis(aminometil)benceno con 2-etilhexanal e hidrógeno.

3.- Empleo de la amina según la reivindicación 1 como diluyente, en especial en endurecedores para resinas epoxi.

4.- Endurecedor apropiado para el endurecimiento de resinas epoxi, que comprende la amina de la fórmula (I) según la reivindicación 1 y al menos una poliamina, que presenta al menos tres hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epoxi.

5.- Endurecedor según la reivindicación 4, caracterizado por que la poliamina A se selecciona a partir del grupo constituido por 1,5-diamino-2-metilpentano, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,3-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-amino-metil-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, bishexametilentriamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, como polietilenpoliaminas con 5 a 7 unidades etilenamina, dipropilentriamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter a partir de la propoxilación y subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano con un peso molecular en el intervalo de 200 a 300 g/mol, polioxialquilendiaminas y polioxialquilentriaminas con un peso molecular en el intervalo de 200 a 500 g/mol, así como derivados de estas poliaminas en forma de aductos con epóxidos o en forma de aductos de Michael, bases de Mannich o poliamidoaminas.

6.- Endurecedor según una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que la poliamina A constituye un aducto con un epóxido.

7.- Endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que la poliamina A constituye un aducto con un monoepóxido aromático.

8.- Endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que la amina de la fórmula (I) se presenta en una cantidad tal, que sus hidrógenos de amina constituyen un 1 a un 75 % de la totalidad de hidrógenos de amina presentes en el endurecedor.

9.- Endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que la amina de la fórmula (I) se presenta en una cantidad tal, que su fracción ponderal constituye un 1 a un 95 % de la suma de todas las aminas reactivas frente a grupos epóxido.

10.- Endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado por que el contenido en diluyentes ni incorporables asciende a menos de un 25 % en peso.

11.- Composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y un endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 10.

12.- Composición de resina epoxi según la reivindicación 11, caracterizado por que la resina epoxi es una resina líquida a base de un bisfenol.

13.- Composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 11 y/o 12, caracterizado por que es una composición de dos componentes, constituida por

(i) un componente de resina que contiene al menos una resina epoxi, y

- (ii) un componente endurecedor que contiene el endurecedor según una de las reivindicaciones 4 a 10.

14.- Composición endurecida obtenida a partir del endurecimiento de una composición según una de las reivindicaciones 11 a 13.

- 5 15.- Artículo que contiene una composición endurecida según la reivindicación 14.