

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 367**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2012 PCT/US2012/039234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13043241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012 E 12726527 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2758446**

54 Título: **Agentes de curado de poliamina bencilada**

30 Prioridad:

23.09.2011 US 201113242153

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

13.10.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**RAYMOND, WILLIAMS, RENE, EDOUARD y
VEDAGE, GAMINI, ANANDA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 637 367 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

Agentes de curado de poliamina bencilada

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos de bencilación y composiciones benciladas de poliaminas para curar resina epoxídica.

Se han usado varios métodos para reducir la carbamación en tratamiento epoxídico por reducción de la cantidad de aminas primarias. Un método incluye formar aductos de aminas con monoglicidil éteres. Sin embargo, este método presenta la desventaja de aumentar la viscosidad del producto. Un método adicional incluye hacer una adición de Michael de acrilonitrilo en la amina primaria. En ese caso, la viscosidad permanece baja pero una retroreacción que
10 tiene lugar, finalmente, libera acrilonitrilo libre, que hace el producto muy tóxico y difícil de manipular.

Se han ensayado otros métodos con éxito limitado, tal como preparar una base de Mannich por reacción de la poliamina con formaldehído y fenol. En tales casos, se deja una cantidad sustancial de fenol que hace tóxico el producto. Esta toxicidad puede ser reducida haciendo reaccionar tris-dimetilaminometilfenol (K-54) con una amina en una reacción de transaminificación donde la amina desplaza la dimetilamina (DMA) que se destila y se recoge para
15 reciclado. Esta reacción experimenta la desventaja de viscosidad indeseablemente alta.

La Patente de EE. UU. N° 7.396.902 B2, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad, describe un agente de curado para resina epoxídica que se produce de la estirenación de metaxililendiamina o 1,3-BAC (1,3-bis(aminometil)ciclohexano. La patente 7.396.902 experimenta la desventaja de que el procedimiento de estirenación es complicado y arduo.

20 Las etilendiaminas aminopropiladas benciladas y polialquileno poliaminas benciladas, así como los usos de las mismas, se describen en general en las publicaciones de solicitud de patente de EE. UU. 2009/0030125 y 2009/0029175, que se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad. Las reacciones y los productos formados en las 2009/0030125 y 2009/0029175 dan como resultado un amplio intervalo de productos y propiedades, en el caso de que sea deseable en la técnica presentar mayor aptitud para adaptarse y especificaciones del producto específicas en los productos bencilados resultantes.

La Patente de EE.UU. N° 3.634.316, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad, describe un método para formar un derivado de xililenodiamina antiozonante. El método incluye la deshidrohalogenación de alquilos halogenados con xililenodiamina. Una reivindicación relevante ejemplar, es la reivindicación 2, donde se reivindica un antiozonante que es N,N'-dibencil-m y p-xililenodiamina. El producto de la
30 patente 3.634.316, por ejemplo, en la reivindicación 2, es un producto dibencilado, cuya fabricación no se especifica. La patente 3.634.316 no describe el uso de los compuestos formados en los agentes de reticulación para reticular y endurecer resinas epoxídicas. Además, la patente 3.634.316 no describe ni proporciona un método en el que las propiedades sean ajustables o adaptables.

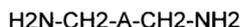
35 Cuando se curan las resinas epoxídicas con la mayoría de aminas no aromáticas, la miscibilidad de estas aminas con las resinas epoxídicas no siempre es buena y puede tener lugar algún curado incompleto. Para mejorar el curado, se pueden usar algunos diluyentes tales como alcohol bencilico. Este introduce un disolvente en el sistema y se considera el sistema resultante como emisivo, que significa que una vez que se haya curado las materias primas serán emitidas del recubrimiento con el tiempo. Debido a la introducción de leyes más rigurosas, los recubrimientos no emisivos han llegado a ser más valiosos.

40 También se sabe que la presencia de aminas primarias abundantes aumentará la cantidad de carbamación experimentada por el recubrimiento a temperaturas inferiores y humedad relativa superior. Para superar estos problemas, se ha formado aducto de las aminas con monoglicidil éteres, en particular, el fenil glicidil éter o el o-cresil glicidil éter. Estas reacciones son muy ventajosas para reducir la presión de vapor y mejorar la miscibilidad de la amina en la resina; desafortunadamente esta formación de aducto tiende a aumentar la viscosidad a un nivel muy
45 alto, que puede impedir la aplicación del producto. Este tipo de formación de aducto también puede requerir la eliminación de la amina libre. Si la formación de aducto se lleva a cabo lo suficiente para eliminar toda amina libre, la viscosidad llegaría a ser demasiado alta y en algunos casos el producto incluso sería sólido. Este tipo de formación de aducto está también limitado ya que cada molécula usada por amina molécula retirará un sitio reactivo, que puede disminuir la densidad de reticulación de los sistemas, en particular, con aminas que sólo tengan cuatro o
50 menos sitios reactivos.

Hay numerosos agentes de curado a base de aminas y composiciones de amina-resina epoxídica que se emplean en la industria de recubrimientos de amina-resina epoxídica; sin embargo, los productos conocidos fracasan al abordar completamente las necesidades o resolver los problemas observados anteriormente. De acuerdo con esto, es éste el fin al que se refiere la presente invención. Específicamente, serían deseables en la técnica métodos para
55 preparar agentes de curado epoxídicos y productos epoxídicos curados con carbamación reducida, toxicidad reducida y que no experimenten las desventajas anteriores.

Breve resumen de la invención

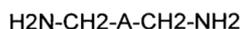
La presente descripción incluye una composición de agente de curado. La composición de agente de curado incluye al menos un compuesto de poliamina bencilada. El compuesto de poliamina bencilada es un producto de reacción de un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y una poliamina según la siguiente fórmula:



donde A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno,

en la que se hace reaccionar el compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina en una relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y se hace reaccionar el compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina en una relación molar de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1 y en la que la composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

En otra realización ejemplar, la presente descripción incluye un método para formar una composición de agente de curado. El método incluye poner en contacto un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y un compuesto de poliamina según la siguiente fórmula:

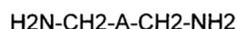


en la que A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno,

en la que se hace reaccionar el compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina en una relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y se hace reaccionar el compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina en una relación molar de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1.

Se hace reaccionar el compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo con el compuesto de poliamina en condiciones suficientes para formar un compuesto de poliamina bencilada. La composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

En otra realización ejemplar, la presente descripción incluye una composición de amina-resina epoxídica. La composición de amina-resina epoxídica incluye el producto de contacto de una composición de agente de curado que incluye al menos un compuesto de poliamina bencilada, siendo el compuesto de poliamina bencilada un producto de reacción de un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y una poliamina según la siguiente fórmula:



donde A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno, en la que para el producto de reacción del compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y para el producto de reacción del compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1 y una composición epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional. La composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

Otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de la realización preferida, tomada junto con los dibujos adjuntos que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

Descripción detallada de la invención

Se proporciona un método para preparar agentes de curado epoxídicos y productos epoxídicos curados con carbamación reducida y toxicidad reducida. Los agentes de curado epoxídicos, según la presente descripción, presentan una baja viscosidad, una buena miscibilidad con la resina y desarrollan propiedades deseables cuando se utilizan como reticulador para resina epoxídica. Las composiciones de agente de curado, según la presente descripción, pueden mantener uniformidad de una sola fase durante periodos de tiempo prolongados, que puede ser requerido para almacenamiento del producto y su uso posterior en su aplicación deseada. Adicionalmente, si estas composiciones están sustancialmente exentas de disolventes, pueden no presentar sustancialmente COV, que puede ser beneficioso para problemas medioambientales, de salud y de seguridad, como apreciarán los expertos en la materia. Las realizaciones de la presente descripción disminuyen la cantidad de carbamación en un sistema curado, en particular cuando el sistema curado está en presencia de alta humedad. Además, los agentes de curado epoxídicos, según la presente descripción, proporcionan a o aproximadamente 100% de curado, a temperatura

ambiente, reducción o eliminación de la necesidad del uso de alcohol bencílico u otros compuestos similares para superar el curado de la fase B. Los agentes de curado epoxídicos, según la presente descripción, proporcionan un curado deseablemente lento. El método, según la presente descripción, es un procedimiento más simple que suministra agentes de curado para resina epoxídica, con buena compatibilidad con la resina. Además, las realizaciones de la presente descripción dan como resultado componentes que se pueden mezclar con otras aminas para formulación fácil. Las realizaciones de la presente descripción incluyen agentes de curado epoxídicos que dan como resultado un porcentaje de conversión epoxídica y reticulación, incluyendo tasas de conversión de 95-98% o más.

Las siguientes definiciones y abreviaturas se proporcionan para ayudar a los expertos en la materia en el entendimiento de la descripción detallada de la presente invención.

PEQHA– peso equivalente de hidrógeno de amina

DGEBA - diglicidil éter de bisfenol-A, PEE 182-192

DETM 331 – DGEBA líquido

EDA - etilendiamina

PEE – peso equivalente epoxídico

EPIKOTE® 828 (EPON® 828) - resina epoxídica líquida con PEE aproximadamente 184 -192 EPIKOTE® y EPON® son marcas registradas de Momentive Specialty Chemicals Inc., Nueva Jersey.

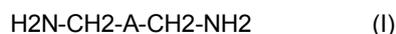
mXDA - metaxililendiamina fabricada por Mitsubishi Gas Chemical Co.

IFDA- isoforonadiamina, PEQHA=43

PCR – partes por ciento de peso de resina

El término "producto de contacto", como se utiliza en la presente memoria, describe composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, en cualquier manera y durante cualquier extensión de tiempo. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes por combinación o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede tener lugar en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones o formulaciones descritas en la presente memoria. Aún más, dos o más de los componentes del producto de contacto pueden reaccionar para formar otros componentes que constituyan la composición. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método conocido para un experto en la materia.

Las realizaciones de la presente descripción incluyen composiciones de agentes de curado y métodos de preparación de dichas composiciones. Estas composiciones de agentes de curado pueden usarse para curar, endurecer y/o reticular una resina epoxídica. Una realización incluye composiciones de agente de curado que comprenden al menos un compuesto de poliamina bencilada, siendo el compuesto de poliamina bencilada un producto de reacción de un compuesto de benzaldehído o un compuesto de haluro de bencilo y una poliamina según la siguiente fórmula:

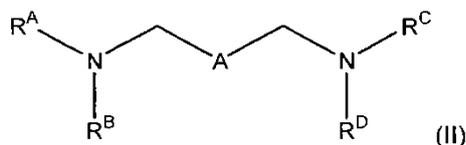


donde A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno. En una realización, los compuestos bencilados incluyen el producto de reacción de la aminación reductora de un compuesto de benzaldehído con una diamina de fórmula (I). En otra realización, los compuestos de poliamina bencilada incluyen el producto de reacción de un haluro de bencilo con una poliamina de fórmula (I). En otra realización más, al menos una de las poliaminas de fórmula (I) ha sido bencilada. En general, las composiciones de agente de curado, según las realizaciones de la presente descripción, presentan un peso equivalente de hidrógeno de amina (PEQHA) basado en 100% de sólidos de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 o aproximadamente 75 a aproximadamente 150. El grado de bencilación depende de la relación de equivalentes de compuesto de benzaldehído a hidrógenos de amina reactivos en la poliamina de fórmula (I), por ejemplo, en la reacción de aminación reductora. Así, una realización ejemplar de la presente descripción, la composición de agente de curado comprende una poliamina bencilada de componente de fórmula (I) que comprende moléculas de poliamina con uno o dos o tres o cuatro grupos bencilo o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, dicha poliamina bencilada de componente de fórmula (I) para la presente invención comprende al menos 20 % en peso de poliamina bencilada de fórmula (I) con al menos dos grupos bencilo, es decir, con dos o más grupos bencilo. En otros aspectos de la invención, la poliamina bencilada de componente de fórmula (I) comprende 20 a 90 % en peso, especialmente 30 a 80 % en peso, poliamina bencilada de fórmula (I) con al menos dos grupos bencilo. En general, esta composición de agente de curado presenta un peso equivalente de hidrógeno de amina (PEQHA) basado en 100% de sólidos de aproximadamente 50 a aproximadamente 160. En un aspecto diferente, la composición de agente de curado presenta un PEQHA basado en 100 % de sólidos de

aproximadamente 80 a aproximadamente 120. Además, la composición de agente de curado puede presentar un PEQHA basado en 100 % de sólidos de aproximadamente 30 a aproximadamente 100. En estos aspectos, la realización preferida comprende una poliamina bencilada de fórmula (I).

5 En algunas realizaciones según la presente descripción, la presente invención proporciona una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de (i) al menos un compuesto de poliamina bencilada y (ii) al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

En otro aspecto de esta invención, al menos un compuesto de poliamina bencilada presenta la fórmula:



10 donde RA es un grupo bencilo sustituido o no sustituido; RB, RC y RD son independientemente RA o un átomo de hidrógeno; A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno, siempre que la poliamina bencilada de fórmula (I) tenga más de dos átomos de hidrógeno de amina activos. En una realización particularmente adecuada, RA y RC son bencilo o vanililo o preferiblemente bencilo. En una realización particularmente adecuada, A es fenileno.

15 En otro aspecto más de la presente invención, la poliamina bencilada de compuesto de fórmula (I) es de la fórmula (II) anterior, donde RA es bencilo o vanililo; RB, RC y RD son átomos de hidrógeno. En un aspecto más, RA y RC son bencilo o vanililo, especialmente bencilo y RB y RD son átomos de hidrógeno. En una realización deseada de estos aspectos, A es fenileno.

20 Dadas las muchas posibles localizaciones en la poliamina de compuesto de fórmula (I) donde los grupos bencilo pueden reemplazar un átomo de hidrógeno, el producto resultante de la reacción reductora de al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) y un compuesto de benzaldehído o de la reacción con un haluro de bencilo es necesariamente una mezcla de muchas especies diferentes, donde algunos de los grupos RB, RC y RD son hidrógeno y otros son grupos bencilo. Cuáles y cómo se convierten muchos de los grupos "R" a partir de hidrógeno en grupos bencilo depende de muchos factores, estando entre éstos las condiciones de reacción, la selección de catalizador, la relación de los agentes reaccionantes, la elección de agente reaccionante (compuesto de haluro o compuesto de benzaldehído específico) y similares. Por ejemplo, usar un compuesto de benzaldehído como agente reaccionante en una relación molar de agente reaccionante de benzaldehído a la poliamina de compuesto de fórmula (I) de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,9:1, el componente principal del producto de reacción es donde RA es bencilo, RC es bencilo o un átomo de hidrógeno y RB y RD son átomos de hidrógeno.

30 Adicionalmente, las composiciones de agente de curado descritas en la presente memoria pueden ser a base de disolvente. Alternativamente, en otro aspecto de la presente invención, estas composiciones pueden comprender además al menos un diluyente, tal como, por ejemplo, un disolvente orgánico o un ácido orgánico o inorgánico. Los disolventes orgánicos apropiados son conocidos para los expertos en la materia de la química de formulación de aminas. Los disolventes orgánicos ejemplares adecuados para uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alcohol bencilico, butanol, tolueno, xileno, metil etil cetona y similares o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos e inorgánicos son: ácido acético, ácido sulfámico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido sebácico, ácido bórico, ácido fosfórico y similares o combinaciones de los mismos. Dichos ácidos pueden aumentar la velocidad de curado de la composición de agente de curado.

40 Las composiciones de agente de curado también pueden modificarse además, con epóxidos monofuncionales, tales como, por ejemplo, fenil glicidil éter, o-cresil glicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, n-butyl glicidil éter y otros glicidil éteres similares o ésteres. Además, las composiciones de agente de curado descritas en la presente memoria pueden combinarse con otros agentes de curado comercialmente disponibles. Dichos agentes de curado comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, agentes de curado a base de disolvente, exentos de disolvente o a base de agua, que pueden emplearse en una combinación para fijar como objetivo propiedades específicas, tales como velocidad de curado, velocidad de secado, desarrollo de dureza, claridad y brillo.

45 El método para formar el compuesto de poliamina bencilada incluye adición de una poliamina alifática representada por la fórmula (I) y benzaldehído seguido por una reducción con H₂ en presencia de un catalizador, tal como un catalizador de Pd/C. La poliamina bencilada de fórmula (I) de la presente invención puede prepararse por la aminación reductora de al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) con el compuesto de benzaldehído. Son conocidos en general procedimientos para la aminación reductora de benzaldehído para los expertos en la materia. En general, estos procedimientos implican condensar el benzaldehído con la amina, reduciendo después la base de Schiff intermedia. La reducción se realiza típicamente en presencia de un catalizador de metal en una atmósfera rica en hidrógeno a presiones por encima de la presión atmosférica. En una realización ejemplar, se prepara mXDA bencilada haciendo reaccionar mXDA con benzaldehído, seguido por reducción del sistema en presencia de un catalizador adecuado. La bencilación de mXDA se llevó a cabo a un valor menor que dos moles de benzaldehído por mol de mXDA, preferiblemente 1,2 a 1,3 moles de benzaldehído por mol de amina, teniendo por lo

tanto un producto con una cantidad pequeña de amina libre.

Según las composiciones de agente de curado y los métodos para preparar dichas composiciones, descritos en la presente memoria, la relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído a al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) es aproximadamente 1:1, aproximadamente 1,1:1, aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,5:1 o aproximadamente 1,6:1. En otro aspecto más, la relación molar de agente reaccionante está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,6:1. En un aspecto más, la relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído a al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) está en un intervalo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,5:1. En otro aspecto más, el producto debería retener más de dos hidrógenos de amina reactivos, para permitir una reticulación apropiada de la resina epoxídica. Incluso a relaciones molares de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído a al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I), se producen APADA alquilenodiamina aminopropilada dibencilada menor que 1:1 en cantidades minoritarias. Sin embargo, para proporcionar suficientes cantidades de poliamina dibencilada de fórmula (I), se usan relaciones molares de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído a al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) de 1:1 a 1,6:1.

La poliamina bencilada de fórmula (I) de la presente descripción también puede prepararse por reacción de al menos una poliamina de compuesto de fórmula (I) con un haluro de bencilo. En general, las relaciones molares de agente reaccionante de al menos un compuesto de haluro de bencilo a al menos un compuesto de APADA están en un intervalo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,5:1. En otro aspecto, la relación molar de agente reaccionante es aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,4:1 o aproximadamente 1,5:1

En otra realización de este aspecto de la presente descripción, la composición de agente de curado comprende una poliamina bencilada de componente de fórmula (I) que comprende moléculas de poliamina con uno o dos o tres o cuatro grupos bencilo o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, dichas poliaminas benciladas de componente de fórmula (I) para la presente invención comprenden al menos 20 % en peso de poliaminas benciladas de fórmula (I) con al menos dos grupos bencilo, es decir, con dos o más grupos bencilo. En otros aspectos, las poliaminas benciladas de componente de fórmula (I) comprenden 20 a 90 % en peso, especialmente 30 a 80 % en peso, poliaminas benciladas de fórmula (I) con al menos dos grupos bencilo. La composición de agente de curado, en este aspecto de la presente invención, puede presentar un PEQHA basado en 100 % de sólidos de aproximadamente 50 a aproximadamente 160. Además, dicha composición de agente de curado puede presentar un PEQHA basado en 100 % de sólidos en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 120. En un aspecto diferente, la composición de agente de curado presenta un PEQHA basado en 100 % de sólidos de aproximadamente 30 a aproximadamente 100. En estos aspectos, la realización preferida comprende poliaminas benciladas de fórmula (I).

En cada uno de los aspectos anteriores de la invención, la composición de agente de curado comprende poliaminas benciladas de componente de fórmula (I) que comprenden moléculas de poliamina con uno o dos o tres o cuatro grupos alquilo o cualquier combinación de los mismos. Dichas poliaminas benciladas de componente de fórmula (I) para la presente invención comprenden al menos 20 % en peso de poliaminas benciladas de fórmula (I) con uno o más grupos bencilo, preferiblemente 20 a 90 % en peso, especialmente 30 a 80 % en peso de poliaminas de fórmula (I) con uno o más grupos bencilo.

Otras realizaciones de la presente descripción incluyen composiciones de amina-resina epoxídica. Por ejemplo, una composición de amina-resina epoxídica, según la presente descripción, incluye el producto de reacción de A) al menos un compuesto de poliamina bencilada y B) una composición epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional. En otra realización, una composición de amina-resina epoxídica incluye el producto de reacción de A) una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de (i) al menos uno bencilado y (ii) al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos y B) una composición epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional. Opcionalmente, pueden estar presentes varios aditivos en las composiciones o formulaciones usadas para producir artículos fabricados, dependiendo de las propiedades deseadas. Estos aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, disolventes (incluyendo agua), aceleradores, plastificantes, cargas, fibras tales como fibras de vidrio o carbono, pigmentos, agentes dispersantes de pigmento, modificadores reológicos, tixótrópos, agentes auxiliares de flujo o de nivelación, tensioactivos, antiespumantes, biocidas o cualquier combinación de los mismos.

Los compuestos de poliamina que son útiles en la producción de los compuestos de poliamina bencilados según la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, diaminas representadas por la fórmula (I). Otras poliaminas adecuadas incluyen ortoxililendiamina, metaxililendiamina, paraxililendiamina, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. Son particularmente adecuados metaxililendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano. Estas aminas pueden usarse de manera individual o mezcladas entre sí.

El compuesto de poliamina bencilada es una poliamina bencilada, teniendo la poliamina una estructura según la fórmula (I). En otra realización, de cada uno de los aspectos anteriores las aminas benciladas pueden ser una ortoxililendiamina, metaxililendiamina, paraxililendiamina, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bencilados, de éstos la metaxililendiamina y el 1,3-bis

(aminometil)ciclohexano o mezclas de los mismos. En una realización, la amina bencilada es una mezcla de compuestos de poliamina bencilada, tal como una mezcla que comprende ortoxililendiamina, metaxililendiamina y paraxililendiamina, benciladas, o una mezcla que comprende 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bencilados.

5 Los compuestos de benzaldehído adecuados para uso en la bencilación de las poliaminas incluyen benzaldehído no sustituido y benzaldehídos sustituidos. Los benzaldehídos sustituidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, compuestos de la fórmula PhCHO, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más de: átomos de halógeno, grupos alquilo C₁-C₄, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano. En una realización, el compuesto de benzaldehído es benzaldehído y, en otra realización, el compuesto de benzaldehído es vainillina.

10 Los compuestos de haluro de bencilo adecuados para uso en la bencilación de las poliaminas incluyen fluoruro de bencilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo o yoduro de bencilo. El grupo bencilo puede comprender bencilo no sustituido o un grupo bencilo sustituido. Los grupos bencilo sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales de la fórmula PhCH₂-, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más de: átomos de halógeno, grupos alquilo C₁-C₄, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano. En una realización, el grupo bencilo es bencilo y, en otra realización, el bencilo es vanililo.

15 Cuando las poliaminas de fórmula (I), tales como metaxililendiamina, son benciladas, el producto resultante presenta una viscosidad menor, que permite la bencilación hasta un punto en el que hay poca amina o no hay amina libre presente en el producto final. Aunque no se desea estar ligados por la teoría, se cree que la eliminación de la amina libre ayuda a reducir la carbamación de la película producida por la reacción de la amina primaria en presencia de agua y dióxido de carbono. La disminución/ausencia de humo o gases; la compatibilidad mejorada con la resina epoxídica; la menor tendencia a carbamato y el bajo nivel de amina no reaccionada, libre, en el producto final da como resultado propiedades de manipulación mejoradas.

20 Las composiciones de agente de curado según la presente descripción comprenden al menos una amina multifuncional. La amina multifuncional, como se usa en la presente memoria, describe compuestos con funcionalidad amino y que contienen tres (3) o más hidrógenos de amina activos.

25 Ejemplos no limitantes de aminas multifuncionales que están dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, una amina alifática, una amina cicloalifática, una amina aromática, una diamina o triamina de poli(óxido de alquileo), un derivado de base de Mannich de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de poliamida de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática con un ácido graso dímero o una mezcla de un ácido graso dímero y ácido graso, un derivado de amidoamina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática con un ácido graso, un derivado de aducto de amina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática con un glicidil éter de bisfenol A o bisfenol F o una resina novolaca epoxídica y similares o cualquier combinación de los mismos.

30 Si la amina multifuncional es diferente de las poliaminas benciladas de fórmula (I), el PEQHA puede calcularse basándose en su estructura química o es proporcionado con frecuencia por el suministrador de la amina en caso de una mezcla. El PEQHA para las poliaminas benciladas de compuesto de fórmula (I), PEQHA_B, se determina usando la siguiente fórmula, asumiendo que las poliaminas de fórmula (I) son el producto de la aminación reductora de x moles de benzaldehído, por ejemplo, con 1 mol de poliaminas de compuesto de fórmula (I), FórmI (las poliaminas de compuesto de fórmula (I) y el benzaldehído se discuten con más detalle a continuación):

$$PEQHA_B = \frac{PM_{FórmI} + x \cdot (PM_{Ald} - 16)}{f - x};$$

en la que:

PMFórmI es el peso molecular promedio de las poliaminas de fórmula (I);

45 PMAld es el peso molecular del benzaldehído;

f es la funcionalidad de hidrógeno de amina promedio de las poliaminas de fórmula (I) y

x es el número de moles benzaldehído usado y

PMBfórmI es el peso molecular promedio de las poliaminas benciladas de fórmula (I) y puede calcularse como sigue:

$$PM_{BfórmI} = PM_{FórmI} + x \cdot (PM_{Ald} - 16)$$

Puede usarse más de una amina multifuncional en las composiciones de la presente invención. Por ejemplo, al menos una amina multifuncional puede comprender una amina alifática y un derivado de una base de Mannich de una amina cicloalifática. También, al menos una amina multifuncional puede comprender una amina alifática y una amina alifática diferente.

Aminas alifáticas ejemplares incluyen polietilenaminas (EDA, DETA, TETA, TEPA, PEHA y similares), polipropilenaminas, etilendiaminas aminopropiladas (Am3, Am4, Am5 y similares), propilendiaminas aminopropiladas, 1,6-hexanodiamina, 3,3,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 3,5,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y similares o combinaciones de los mismos. En un aspecto de esta invención, al menos una amina multifuncional es EDA, DETA, TETA, TEPA, PEHA, propilendiamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, Am3, Am4, Am5, N-3-aminopropil-1,3-diaminopropano, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano, N,N,N'-tris(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, las diaminas y triaminas de poli(óxido de alquileo) comercialmente disponibles con la marca registrada JEFFAMINE[®] de Huntsman Corporation, son útiles en la presente invención. Ejemplos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, JEFFAMINE[®] D-230, JEFFAMINE[®] D-400, JEFFAMINE[®] D-2000, JEFFAMINE[®] D-4000, JEFFAMINE[®] T-403, JEFFAMINE[®] EDR-148, JEFFAMINE[®] EDR-192, JEFFAMINE[®] C-346, JEFFAMINE[®] ED-600, JEFFAMINE[®] ED-900, JEFFAMINE[®] ED-2001 y similares o combinaciones de los mismos. JEFFAMINE[®] es una marca registrada de Huntsman Petrochemical LLC.

Las aminas cicloalifáticas y aromáticas incluyen, pero no se limitan a, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, *orto*-toluenodiamina hidrogenada, *meta*-toluenodiamina hidrogenada, metaxililendiamina, metaxililendiamina hidrogenada (referida comercialmente como 1,3-BAC), isoforona diamina, norbornano diaminas, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 2,4'-diaminodieciclohexilmetano, una mezcla de poli(ciclohexil-aromático)aminas de puente de metileno y similares o combinaciones de los mismos. La mezcla de poli(ciclohexil-aromático)aminas de puente de metileno se abrevia como MBPCAA o MPCA y se describe en la Patente de EE. UU. Número 5.280.091, que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad. En un aspecto de la presente invención, al menos una amina multifuncional es una mezcla de poli(ciclohexil-aromático)aminas de puente de metileno (MPCA).

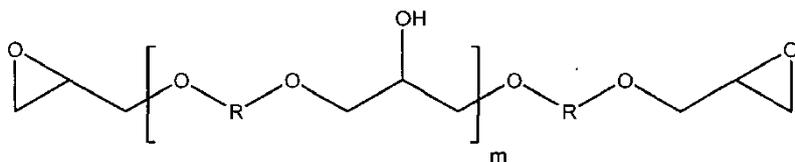
Los derivados de base de Mannich pueden prepararse por la reacción de las aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas o aminas aromáticas, descritas anteriormente, con fenol o un fenol sustituido y formaldehído. Un fenol sustituido ejemplar usado para preparar bases de Mannich con utilidad en la presente invención es cardanol, que se obtiene de líquido de la cáscara de anarcardo. Alternativamente, las bases de Mannich pueden prepararse por una reacción de intercambio de una amina multifuncional con una amina terciaria que contiene una base de Mannich, tal como *tris*-dimetilaminometilfenol (comercialmente disponible como ANCAMINE[®] K-54 de Air Products and Chemicals, Inc.) o *bis*-dimetilaminometilfenol. Pueden prepararse derivados de poliamida por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con ácido graso dímero o mezclas de un ácido graso dímero y un ácido graso. Los derivados de amidoamina pueden prepararse por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con ácidos grasos. Los aductos de amina pueden prepararse por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con una resina epoxídica, por ejemplo, con el diglicidil éter de bisfenol-A, el diglicidil éter de bisfenol-F o resinas novolaca epoxídicas. Las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas también pueden formar aducto con resinas epoxídicas monofuncionales, tales como fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, butil glicidil éter, otros alquil glicidil éteres y similares.

Las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención comprenden el producto de reacción de una composición de agente de curado y composición de resina epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional. Resina epoxídica multifuncional, como se usa en la presente memoria, describe compuestos que contienen 2 o más grupos 1,2-epoxi por molécula. Los compuestos de epóxido de este tipo son conocidos para los expertos en la materia y se describen en Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", en ed., C. A. May, Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988), que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

La cantidad relativa elegida para la composición epoxídica frente a la de la composición de agente de curado o endurecedor, puede variar dependiendo de, por ejemplo, el artículo de uso final, sus propiedades deseadas y el método de fabricación y las condiciones usadas para producir el artículo de uso final. Por ejemplo, en aplicaciones de recubrimiento usar ciertas composiciones de amina-resina epoxídica, incorporando más resina epoxídica relativa a la cantidad de la composición de agente de curado, puede dar como resultado recubrimientos que presentan un tiempo de secado aumentado pero con dureza aumentada y aspecto mejorado cuando se mide por brillo. Las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención presentan en general relaciones estequiométricas de grupos epoxi en la composición epoxídica a hidrógenos de amina en la composición de agente de curado que oscila de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 0,7:1. Por ejemplo, dichas composiciones de amina-resina epoxídica pueden presentar relaciones estequiométricas de aproximadamente 1,5:1, aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,1:1, aproximadamente 1:1,

aproximadamente 0,9:1, aproximadamente 0,8:1 o aproximadamente 0,7:1. En otro aspecto, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,3:1 a aproximadamente 0,7:1. En otro aspecto más, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 0,8:1. En otro aspecto más, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 0,9:1.

- 5 Una clase de resinas epoxídicas adecuadas para uso en la presente invención comprende los glicidil éteres de fenoles polihídricos, incluyendo los glicidil éteres de fenoles dihídricos. Ejemplos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, los glicidil éteres de resorcinol, hidroquinona, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (comercialmente conocido como bisfenol A), bis-(4-hidroxifenil)-metano (comercialmente conocido como bisfenol F y que puede contener cantidades variables de isómeros de 2-hidroxifenilo) y similares o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, también son útiles fenoles dihídricos avanzados de la siguiente estructura, en la presente invención:



- 15 donde m es un número entero y R es un radical hidrocarbonado divalente de un fenol dihídrico, tal como los fenoles dihídricos enumerados anteriormente. Los materiales según esta fórmula pueden prepararse polimerizando mezclas de un fenol dihídrico y epiclorohidrina o haciendo avanzar una mezcla de un diglicidil éter de fenol dihídrico. Mientras en cualquier molécula determinada el valor de m es un número entero, los materiales son mezclas invariablemente que pueden caracterizarse por un valor promedio de m , que no es necesariamente un número completo. Los materiales poliméricos con un valor promedio de m entre 0 y aproximadamente 7 pueden usarse en un aspecto de la presente invención.

- En otro aspecto, las resinas novolaca epoxídicas, que son los glicidil éteres de resinas novolaca, pueden usarse como resinas epoxídicas multifuncionales según la presente invención. En otro aspecto más, al menos una resina epoxídica multifuncional es un diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), una versión avanzada o de peso molecular superior de DGEBA, un diglicidil éter de bisfenol-F, una resina novolaca epoxídica o cualquier combinación de los mismos. Las versiones de peso molecular mayor o derivados de DGEBA se preparan por el procedimiento de avance, donde se hace reaccionar DGEBA en exceso con bisfenol-A para proporcionar productos con epoxi terminal. Los pesos equivalentes epoxídicos (PEE) para dichos productos oscilan de aproximadamente 450 a 3.000 o más. Debido a que estos productos son sólidos a temperatura ambiente, con frecuencia se refieren como resinas epoxídicas sólidas.

- Las resinas DGEBA o DGEBA avanzadas se usan con frecuencia en formulaciones de recubrimiento debido a una combinación de sus propiedades de bajo coste y en general alta realización. Los grados comerciales de DGEBA con un PEE que oscila de aproximadamente 174 a aproximadamente 250 y más comúnmente de aproximadamente 185 a aproximadamente 195, están fácilmente disponibles. A estos pesos moleculares bajos, las resinas epoxídicas son líquidas y con frecuencia se refieren como resinas epoxídicas líquidas. Los expertos en la materia entienden que la mayoría de las calidades de la resina epoxídica líquida son ligeramente poliméricas, puesto que DGEBA puro presenta un PEE de 174. Las resinas con los PEE entre 250 y 450, también preparadas en general por el procedimiento de avance, se refieren como resinas epoxídicas semisólidas porque son una mezcla de sólido y líquido a temperatura ambiente. En general, las resinas multifuncionales con los sólidos a base de PEE de aproximadamente 160 a aproximadamente 750 son útiles en la presente invención. En otro aspecto, la resina epoxídica multifuncional presenta un PEE en un intervalo de aproximadamente 170 a aproximadamente 250.

- Dependiendo de la aplicación de uso final, puede ser beneficioso reducir la viscosidad de las composiciones de la presente invención modificando el componente epoxídico. Por ejemplo, la viscosidad puede ser reducida para permitir un aumento en el nivel de pigmento en una formulación o composición mientras que se permite aún la aplicación fácil o para permitir el uso de una resina epoxídica de peso molecular superior. Así, está dentro del alcance de la presente invención para el componente epoxídico, que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional, comprender además un epóxido monofuncional. Ejemplos de monoepóxidos incluyen, pero no se limitan a, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y los glicidil éteres de fenol, cresoles, terc-butilfenol, otros alquilfenoles, butanol, 2-etilhexanol, alcoholes C_4 a C_{14} y similares o combinaciones de los mismos. La resina epoxídica multifuncional también puede estar presente en una disolución o emulsión, siendo el diluyente agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos.

- Pueden usarse composiciones de la presente invención para producir varios artículos de fabricación. Dependiendo de los requerimientos durante la fabricación de, o para la aplicación de uso final del artículo, pueden emplearse varios aditivos en las formulaciones y composiciones para adaptar propiedades específicas. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, disolventes (incluyendo agua), aceleradores, plastificantes, cargas, fibras tales como fibras de

vidrio o carbono, pigmentos, agentes dispersantes de pigmento, modificadores reológicos, tixótopos, agentes auxiliares de flujo o de nivelación, tensioactivos, antiespumantes, biocidas o cualquier combinación de los mismos. Se entiende que otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica pueden ser incluidos en las composiciones o formulaciones y están dentro del alcance de la presente invención.

- 5 La presente descripción también se refiere a artículos de fabricación que comprenden las composiciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, un artículo puede comprender una composición de amina-resina epoxídica que comprende el producto de reacción de una composición de agente de curado y una composición de resina epoxídica. Los artículos de fabricación producidos a partir de las composiciones amina-resina epoxídica descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, adhesivos, recubrimientos, imprimaciones, materiales de sellado, compuestos de curado, productos de construcción, productos de revestimiento y productos de materiales compuestos. Además, dichos recubrimientos, imprimaciones, materiales de sellado o compuestos de curado pueden aplicarse a sustratos de metal o a base de cemento. Los recubrimientos basados en estas composiciones de amina-resina epoxídica pueden estar exentos de disolvente o pueden contener diluyentes, tales como agua o disolventes orgánicos, como se requiera para la aplicación particular. Los recubrimientos pueden contener varios tipos y niveles de pigmentos para uso en aplicaciones de pinturas e imprimaciones. Las composiciones de recubrimiento de amina-resina epoxídica comprenden una capa con un espesor que oscila de 40 a 400 μm (micrómetro), preferiblemente 80 a 300 μm , más preferiblemente 100 a 250 μm , para uso en un recubrimiento protector aplicado sobre sustratos de metal. Además, para uso en un producto de revestimiento o un producto de construcción, las composiciones de recubrimiento comprenden una capa que tiene un espesor que oscila de 50 a 10.000 μm , dependiendo del tipo de producto y las propiedades finales requeridas. Un producto de recubrimiento que suministra resistencias mecánica y química limitadas comprende una capa con un espesor que oscila de 50 a 500 μm , preferiblemente 100 a 300 μm ; mientras que un producto de recubrimiento tal como, por ejemplo, un revestimiento de autonivelación que suministra altas resistencias mecánica y química comprende una capa con un espesor que oscila de 1.000 a 10.000 μm , preferiblemente 1.500 a 5.000 μm .
- 10
- 15
- 20
- 25 Son adecuados numerosos sustratos para la aplicación de recubrimientos de esta invención con preparación de superficie apropiada, como es conocido para un experto ordinario en la materia. Dichos sustratos incluyen, pero no se limitan a, hormigón y varios tipos de metales y aleaciones, tales como acero y aluminio. Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para el pintado o recubrimiento de objetos grandes de metal o sustratos a base de cemento incluyendo barcos, puentes, plantas industriales y equipo y suelos.
- 30 Los recubrimientos de esta invención pueden aplicarse por cualquier serie de técnicas incluyendo pulverización, cepillado, rodamiento, manopla para pintar y similares. Para aplicar recubrimientos con un contenido en sólidos muy alto o de 100% de sólidos de esta invención, se puede usar equipo de aplicación por pulverización de componentes plural, en el que se mezclan los componentes de amina y resina epoxídica en las líneas conduciendo a la pistola de pulverización, en la propia pistola de pulverización, o mezclando los dos componentes entre sí a medida que salen de la pistola de pulverización. Usar esta técnica puede aliviar las limitaciones con respecto al tiempo de empleo útil de la formulación, que típicamente disminuye a medida que aumentan tanto la reactividad de la amina como el contenido en sólidos. Puede emplearse un equipo de componentes plural calentado para reducir la viscosidad de los componentes, mejorando de ese modo la facilidad de aplicación.
- 35
- 40 Las aplicaciones de construcción y revestimiento incluyen composiciones que comprenden las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención junto con hormigón u otros materiales usados comúnmente en la industria de la construcción. Las aplicaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan al uso de la composición como la imprimación, una imprimación de penetración profunda, un recubrimiento, un compuesto de curado y/o un material de sellado para hormigón nuevo o viejo, tal como se refiere en ASTM C309-97, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Como una imprimación o un material de sellado, las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención pueden aplicarse a superficies para mejorar la unión adhesiva previamente a la aplicación de un recubrimiento. Como pertenece a la aplicación de hormigón y de cemento, un recubrimiento es un agente usado para la aplicación sobre una superficie para crear una capa protectora o decorativa o una capa. También pueden prepararse productos para inyección en grietas y de relleno de grietas a partir de las composiciones descritas en la presente memoria. Las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención pueden mezclarse con materiales a base de cemento tales como mezcla de hormigón para formar polímero o cementos modificados, lechada de azulejos y similares. Ejemplos no limitantes de productos o artículos de materiales compuestos que comprenden composiciones de amina-resina epoxídica descritas en la presente memoria incluyen raquetas de tenis, esquís, estructuras de bicicletas, alas de aviones, materiales compuestos reforzados de fibra de vidrio y otros productos moldeados.
- 45
- 50
- 55 En un uso particular de la invención, estas composiciones de agente de curado presentarán aplicabilidad en la preparación de tanques de enrollado de filamento epoxídico, materiales compuestos de infusión tales como aspas de molino, adhesivos aeroespaciales, adhesivos industriales, así como otras aplicaciones relacionadas. Un material compuesto es un material preparado de diferentes sustancias y en el caso de tecnologías de resina, materiales compuestos se refiere a sistemas impregnados de resina donde la resina se refuerza por la adición de materiales de refuerzo tales como cargas y fibras para mejorar las propiedades generales del producto resultante. Estos materiales actúan juntos, pero no son solubles entre sí. En el caso presente, el componente aglutinante comprende la resina
- 60

epoxídica y el agente o los agentes de curado epoxídicos. Hay muchos tipos de aplicaciones de materiales compuestos tales como materiales compuestos de prepegs (es decir, fibras preimpregnadas en resina epoxídica), materiales laminados, bobinados de filamento, trenzado, pultrusión, extendido húmedo e infusión. La infusión de resina, o transferencia de resina, es un procedimiento por el cual se introduce resina en el molde de material compuesto, habiendo sido colocado ya el material de refuerzo en el molde y cerrado previamente a la introducción de resina. Hay variaciones en este procedimiento, tales como las que son auxiliadas por vacío.

Una ventaja del uso de poliamina bencilada de fórmula (I) en composiciones de amina-resina epoxídica para preparar materiales compuestos es el tiempo de empleo útil más prolongado y compatibilidad mejorada frente a las poliaminas no modificadas. La ventaja en los adhesivos es de nuevo un tiempo de empleo útil más prolongado, en este caso, así que no haya secado antes de que las partes sean encoladas entre sí, que es una principal preocupación para grandes hojas para aviones y molinos, cuando lleva mucho tiempo poner las perlas adhesivas por la parte completa. Menor enrojecimiento debido a que se añade el grupo bencilo a menor secado. La baja viscosidad permite niveles de carga mayores. Si el adhesivo que se pone en la parte empieza primero a curar o empieza a enrojecerse antes de que se dispense lo último del adhesivo sobre la parte, cuando se presionan entre sí las dos piezas, habrá una unión más débil con la primera perla.

Después de curado térmico, los agentes de curado bencilados de la invención muestran buenas propiedades físicas, comparables a aminas como isofofonadiamina (IFDA), que se usan en materiales compuestos por la resistencia mecánica y la compatibilidad con resina epoxídica (véase la tabla a continuación). Sin embargo, estos agentes de curado de poliamina bencilada de fórmula (I) tienen menor Tg que IFDA así que no requieren un tiempo /temperatura de curado tan extenso para un curado completo, dando como resultado menores costes de tratamiento. Como muchas formulaciones de resina epoxídica curadas con amina, se sabe que IPDA-EPON[®] 828 es quebradiza cuando no se cura completamente, que es una de las razones por la que los formuladores usan altos niveles de plastificantes (alcohol bencilico) con IFDA en recubrimientos de curado a temperatura ambiente y porque IFDA necesita que se cure completamente en aplicaciones de materiales compuestos.

Los usos de las resinas epoxídicas que se curan, se endurecen y/o se reticulan con agentes de curado a base de amina son conocidos. Estos materiales de amina-resina epoxídica son ampliamente usados en aplicaciones oscilando desde recubrimientos, donde pueden usarse en varias aplicaciones tales como imprimaciones, capas de ligadura y acabados. Pueden aplicarse sobre muchos sustratos. Pueden usarse en materiales laminados, adhesivos, revestimientos, acabados sin polvo, contención secundaria, forros, refuerzo, formulaciones de reparación, mecanizado, encapsulado y fundición. Pueden usarse en muchas industrias como aplicaciones para la construcción (elaboración de alimentos, puentes, plantas depuradoras), automóvil, aplicaciones marinas (pintado de barcos, pintado de balizas, contenedores de transporte), aeronáutica (encolado de partes, refuerzo de paneles para estructura de cabina, blindajes de reentrada para satélites), electrónica (base de circuito impreso, moldeo de componentes electrónicos, aislamiento de cables), deportes (raquetas de tenis, clubs de golf, canoas, esquís) y muchas más aplicaciones tales como bobinado de filamento para contenedores y tanques, materiales laminados para energía eólica y propelentes para aviones, espumas sintácticas y muchas otras aplicaciones que son conocidas para los expertos en la materia.

Como agentes de curado para resinas epoxídicas, se pueden usar en un amplio intervalo de aplicaciones tales como recubrimientos, donde pueden usarse en varias aplicaciones tales como imprimaciones, capas de ligadura y acabados. Pueden aplicarse sobre muchos sustratos. Pueden usarse en materiales laminados, adhesivos, revestimientos, acabados sin polvo, contención secundaria, forros, refuerzo, formulaciones de reparación, mecanizado, encapsulado y fundición. Pueden usarse en muchas industrias como aplicaciones para la construcción (elaboración de alimentos, puentes, plantas depuradoras), automóvil, aplicaciones marinas (pintado de barcos, pintado de balizas, contenedores de transporte), aeronáutica (encolado de partes, refuerzo de paneles para estructura de cabina, blindajes de reentrada para satélites), electrónica (base de circuito impreso, moldeo de componentes electrónicos, aislamiento de cables), deportes (raquetas de tenis, clubs de golf, canoas, esquís) y muchas más aplicaciones tales como bobinado de filamento para contenedores y tanques, materiales laminados para energía eólica y propelentes para aviones, espumas sintácticas y muchas otras aplicaciones que son conocidas para los expertos en la materia.

La presente invención también incluye artículos de fabricación que comprenden una composición de amina-resina epoxídica como se describió anteriormente. Dichos artículos pueden incluir, pero no se limitan a, un adhesivo, un recubrimiento, una imprimación, un agente de sellado, un compuesto de curado, un producto de construcción, un producto de revestimiento, un producto de material compuesto, un material laminado, compuestos de moldeo, lechadas, cargas, lechadas a base de cemento o revestimientos de autonivelación. Pueden usarse componentes o aditivos adicionales junto con las composiciones de la presente invención para producir artículos de fabricación. Además, dichos recubrimientos, imprimaciones, agentes de sellado, compuestos de curado o lechadas pueden aplicarse a sustratos de metal o a base de cemento.

La descripción se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no se tienen que interpretar como que imponen limitaciones al alcance de esta invención. Pueden sugerirse otros varios aspectos, realización, modificaciones y equivalentes de los mismos, después de la lectura de la descripción en la presente memoria, para un experto ordinario en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones

adjuntas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de metaxililendiamina bencilada relación molar 1,15/1,0.

5 La síntesis de metaxililendiamina bencilada es un procedimiento de un lote. Se pusieron 416 g de mXDA (3,06 moles) y 4,2 g de catalizador de Pd/C en un reactor discontinuo de autoclave de 1 litro. Se selló el reactor y se purgó con posterioridad con nitrógeno y después con hidrógeno para retirar el aire del reactor. Durante aproximadamente en 15 a 20 minutos, se añadieron 372,4 g de benzaldehído (3,51 moles) al reactor. Después de que se completara la adición del benzaldehído, se agitó el contenido del reactor durante unos 15 minutos adicionales o hasta que se completó la reacción, tiempo al que la exoterma de la reacción empezó a disminuir. En este momento, se presurizó el reactor a 8,17 atm (120 psi) con hidrógeno y se calentó el reactor a 80°C. Cuando disminuyó la velocidad de absorción de hidrógeno, se aumentó la presión a 54,4 atm (800 psi) y se aumentó la temperatura a 120 °C. El procedimiento de hidrogenación continuó hasta que la velocidad de absorción de hidrógeno cayó por debajo de 0,0034 MPa/min (0,5 psi/min). El tiempo de hidrogenación total fue aproximadamente 5 horas. Se enfrió el reactor a 60°C y se despresurizó y se filtró el producto de reacción para retirar el catalizador. Se retiró agua usando un evaporador rotatorio operando a vacío de 2,7 kPa (20 mm de Hg) y temperaturas hasta 120°C. El producto de reacción resultante fue mXDA bencilada, con viscosidad, PEQHA e índice de amina (medido). Las propiedades se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1
Amina usada	mXDA
Benzaldehído a amina	1,15/1
Cantidad de amina bencilada (g)	775,5
Catalizador de PD/C (g)	4,2
PM promedio	239,5
PEQHA	84
% MXDA libre (CG)	5,7
Viscosidad a 25°C (mPa•s)	42,7
Índice de amina real (mg de KOH/g)	454
Tiempo de gel a 25°C (150 g) en minutos, con Epon 828	199

20 Ejemplo 2 -Síntesis de metaxililendiamina bencilada relación molar 1,30/1,0.

La síntesis de metaxililendiamina bencilada es un procedimiento de un lote. Se pusieron 750 g de mXDA (5,51 moles) y 7,5 g de catalizador de Pd/C en un reactor discontinuo de autoclave de 3,78 l (1 galón). Se selló el reactor y se purgó con posterioridad con nitrógeno y después con hidrógeno para retirar el aire del reactor. Durante aproximadamente 15 a 20 minutos, se añadieron 758,6 g de benzaldehído (7,15 moles) al reactor. Después de que se completara la adición del benzaldehído, se agitó el contenido del reactor durante unos 15 minutos adicionales o hasta que se completó la reacción, tiempo al que la exoterma de la reacción empezó a disminuir. En este momento, se presurizó el reactor a 8,17 atm (120 psi) con hidrógeno y se calentó el reactor a 80°C. Cuando disminuyó la velocidad de absorción de hidrógeno, se aumentó la presión a 54,4 atm (800 psi) y se aumentó la temperatura a 120 °C. El procedimiento de hidrogenación continuó hasta que la velocidad de absorción de hidrógeno cayó por debajo de 0,0034 MPa/min (0,5 psi/min). El tiempo de hidrogenación total fue aproximadamente 5 horas. Se enfrió el reactor a 60°C y se despresurizó y se filtró el producto de reacción para retirar el catalizador. Se retiró agua usando un evaporador rotatorio operando a vacío de 2,7 kPa (20 mm de Hg) y temperaturas hasta 120°C. El producto de

reacción resultante fue mXDA bencilado, con viscosidad, PEQHA e índice de amina (medido). Las propiedades se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	2
Amina usada	mXDA
Benzaldehído a amina	1,30/1
Cantidad de amina bencilada (g)	
Catalizador de PD/C (g)	7,5
PM promedio	253
PEQHA	93,7
% MXDA libre (CG)	2,5
Viscosidad a 25°C (mPa•s)	44,5
Índice de amina real (mg de KOH/g)	447,6
Tiempo de gel a 25°C (150 g) en minutos, con Epon 828	316

5 Ejemplo comparativo 3 - Síntesis de metaxililendiamina estirenada a aproximadamente relación molar 1,30/1,0.

Se cargaron 817,2 g (6,0 mol) de metaxililendiamina, fabricada por Mitsubishi Gas Co, Inc., Japón (a partir de ahora "MXDA") y 2,9 g (0,13 moles) de amida de litio, un reactivo fabricado por Merck, en un matraz con volumen interno de 2 litros provisto de agitador, un termómetro, una entrada de gas nitrógeno, un embudo de goteo y un condensador.

10 Después, se elevó su temperatura a 80°C en una corriente de gas nitrógeno con agitación. Después de elevar la temperatura, se añadieron a esto gota a gota 625,2 g (6,0 moles) de estireno, un reactivo de calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemicals Industries Ltd., en Japón, durante 2 horas. Después de la terminación de la adición gota a gota, se mantuvo su temperatura a 80 °C durante 1 hora.

15 Después, se añadieron a esto 618,2 g de agua destilada de 80°C. Después de agitar durante 15 minutos, se mantuvo el líquido de reacción durante 5 minutos y se permitió que se separara. Se retiró la capa superior del líquido en el matraz. Se añadió la misma cantidad de agua destilada de 80 °C, como se mencionó anteriormente, al residuo y se llevó a cabo de nuevo la misma operación. Después de repetir la misma operación durante 7 veces, se retiró el agua destilada disuelta en la capa inferior por destilación a vacío, por lo cual se obtuvieron 1.115,2 g de compuesto de poliamina, conteniendo varios productos de adición y 0,7% en peso de MXDA no reaccionado.

20

Tabla 3

Ejemplo	3
Amina usada	mXDA
Estireno a amina	1,0/1,0
Cantidad de amina estirenada (g)	1.115,2

Ejemplo	3
Catalizador de amina de litio (g)	2,9
PM promedio	Ca 277
PEQHA	105
% MXDA libre (CG)	0,7
Viscosidad a 25°C (mPa•s)	66
Índice de amina real (mg de KOH/g)	404
Tiempo de gel a 25°C (150 g) en minutos, con Epon 828	304

Ejemplos 4-6 – Recubrimientos preparados a partir de los ejemplos 1, 2 y 3

5 La Tabla 4 resume las composiciones de amina-resina epoxídica usadas en los Ejemplos 4, 5 y 6. Por ejemplo, la composición del Ejemplo 4 fue 100 g de resina epoxídica EPIKOTE™ 828 y 44,2 g de la composición de agente de curado del Ejemplo 1. Como se indica en la Tabla 1, el Ejemplo 1 fue una composición de agente de curado que comprendía el producto de reacción de mXDA con benzaldehído seguido por hidrogenación reductora. Los agentes de curado y sus respectivas cantidades mostradas en los Ejemplos 4, 5 y 6 se usaron como para las Tablas 4 y 5.

10 Comparando las viscosidades de los agentes de curado de las Tablas 1, 2 y 3, puede observarse que la bencilación con benzaldehído presenta un efecto menor sobre la viscosidad del producto final (Véanse los Ejemplos 1-3). Con respecto al tiempo de vida útil, la bencilación de poliamina de fórmula (I) presenta más o menos el mismo efecto que la estirenación (para el mismo grado de reacción).

La Tabla 4 muestra que la bencilación presentaba una influencia ligeramente favorable sobre el grado de reticulación de la resina. La Tg fue ligeramente mayor. Se encontró la misma fragilidad.

Tabla 4

Ejemplo	4	5	6
Agente de curado (Ej)	1	2	3
Peso agente de curado (g)	44,2	49,4	52,6
Peso de resina (g)	100	100	100
Tg por DSC (°C) inic.	81	75,6	67,7
Después de 1 día	81	75,4	65,2
Después de 7 días	82	74,8	65
% curado (DSC) después de 1 día	ND	98	96,7
Después de 7 días	ND	98,5	95

15 Los tiempos de secado para las composiciones de amina-resina epoxídica se resumen en la Tabla 5. El tiempo de secado se determinó a 23 °C y 65% de humedad relativa (HR) usando un registrador Beck-Koller, según ASTM D5895. El procedimiento implicó recubrir paneles de vidrio con las composiciones de amina-resina epoxídica a

aproximadamente 152 micrómetros (6 milipulgadas) de espesor de película húmedo. La selección de una composición de recubrimiento con un tiempo de secado largo o corto depende de los requerimientos de la aplicación de uso final. En general, los resultados en la Tabla 5 indican que los recubrimientos de los Ejemplos 4, 5 y 6 inventivos presentaban varios tiempos de secado dependiendo del grado de bencilación/estirenación usado.

5 La Tabla 5 también enumera los resultados del ensayo de dureza Persoz después de 1 día, 3 días y 7 días, respectivamente, a 23 °C y 50% de HR. Los recubrimientos se aplicaron a paneles de vidrio en un espesor de película húmeda de aproximadamente 203 micrómetros (8 milipulgadas) y ensayados según ISO 1522. Como se muestra en la Tabla 5, las formulaciones de los Ejemplos 4 y 5 inventivos presentan un desarrollo de la dureza Persoz similar al del agente de curado estirenado. Adicionalmente, los recubrimientos de los Ejemplos 4 y 5
10 inventivos presentaron un desarrollo de la dureza más rápido después de 24 horas que el ejemplo de amina estirenada.

La Tabla 5 enumera los resultados del ensayo de Brillo de 60° después de 1 día, 3 días y 7 días, respectivamente, a 23°C y 50% de HR. Los resultados mostrados son el promedio de 10 mediciones. Los recubrimientos se aplicaron a paneles de vidrio en un espesor de película húmeda de aproximadamente 203 micrómetros (8 milipulgadas) y se ensayaron según ASTM D523. El brillo fue medido a un ángulo de 60° usando un medidor de brillo Gardner. Las mediciones se realizaron con el panel de vidrio colocado sobre un fondo de cartón negro. Como se muestra en la Tabla 5, el Ejemplo 4 presenta un brillo menor que el Ejemplo 5 debido al mayor contenido en amina libre. Sin embargo, el Ejemplo 5 se compara de manera favorable con el Ejemplo 6 con un alto valor de brillo, esto es debido en los dos casos a la buena miscibilidad del agente de curado con la resina.

20

Tabla 5

Ejemplo	4	5	6
Agente de curado (Ej)	1	2	3
Peso agente de curado (g)	44,2	49,4	52,6
Peso de resina (g)	100	100	100
TFST @ 25°C			
Fase 1	300	415	450
Fase 2	350	445	510
Fase 3	470	540	575
Fase 4	520	660	750
TFST @ 5°C			
Fase 1	ND	680	735
Fase 2	ND	950	935
Fase 3	ND	1.260	1.200
Fase 4	ND	>24 horas	>24 horas
Dureza Persoz			
1 día	346	350	291
3 días	365	380	370

Ejemplo	4	5	6
7 días	384	389	389
Brillo después de (60°)			
1 día	53	152	141
3 días	60	149	145
7 días	47	153	146
Resistencia al impacto - Directa (pulg-libras [N-m] después de 7 días)	ND	<2 [0,23]	<2 [0,23]
Resistencia al impacto - Inversa (pulg-libras [N-m] después de 7 días)	ND	<2 [0,23]	<2 [0,23]

El tiempo de vida útil/tiempo de gel se aplicó sobre una masa de 150 g que comprendía la composición de agente de curado de amina mezclado de manera estequiométrica con resina epoxídica a base de bisfenol-A clásica (DGEBA, PEE=190) y medido con un contador de gel Techné a 25°C.

- 5 Para adhesivos de dos componentes (2K), mejorar el tiempo de vida útil frente a adhesivos a base de amina alifática es atractivo mientras se mantienen las propiedades físicas debido a que el prolongado tiempo de vida útil permite suficiente tiempo de trabajo para aplicar las perlas de adhesivo a múltiples puntos sobre estructuras de materiales compuestos grandes que requieren pegarse entre sí. Un factor significativo en un tiempo de apertura largo en un adhesivo es tiempo de vida útil prolongado para asegurar un curado mínimo durante el tiempo de apertura, pero también enrojecimiento mínimo para evitar secado que pueda debilitar significativamente la unión adhesiva. Esto es perceptible en grandes partes donde la unión de la perla adhesiva aplicada primero es más débil que la unión de la perla adhesiva aplicada la última y crea un punto débil en la parte.

- 10 Se mezclaron de manera estequiométrica varios agentes de curado de amina con resina epoxídica a base de bisfenol-A clásica (DGEBA, PEE=190) y se recubrió en placas de acero laminado en frío en placas a un espesor de 51 micrómetro (2 milipulgadas). Se curaron los paneles a temperatura ambiente y se evaluaron a los 2 días y 7 días. Se muestran los índices de resistencia al enrojecimiento a 25 °C en la siguiente Tabla 6.

- 20 En la Tabla 6, el Ejemplo 4 presenta una resistencia al enrojecimiento menor que el Ejemplo 5 debido al contenido mayor en amina libre. Sin embargo, el Ejemplo 5 se compara de manera favorable con el Ejemplo 6 con una alta resistencia al enrojecimiento, esto es debido en los dos casos al bajo índice de amina libre y también la buena miscibilidad de los agentes de curado con la resina.

Tabla 6

	TETA	IFDA	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Índice de enrojecimiento	4	2	1	0	0

*Escala de enrojecimiento:

0 = No enrojecimiento

1 = Ligero enrojecimiento

2 = Algún enrojecimiento

3 = Moderado enrojecimiento

4 = Intenso enrojecimiento

5 = Extremo enrojecimiento

5 La bencilación o la estirenación mejora la resistencia al enrojecimiento de estas aminas. Aunque en los ensayos presentados la bencilación de la poliamina de fórmula (I) muestra sólo una ligera mejora por el uso de estirenación, es claro a partir de la síntesis de productos 1 y 2 que el procedimiento usado para la bencilación se realiza de manera más fácil que el que usa la estirenación, sin ninguna pérdida de las propiedades de la resina epoxídica curada.

10 Mientras se ha descrito la invención con referencia a una realización preferida, los expertos en la materia entenderán que pueden realizarse varios cambios y pueden sustituirse elementos por equivalentes de los mismos sin apartarse del alcance de la invención. Además, pueden realizarse muchas modificaciones para adaptarse a una situación o material particular a las explicaciones de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no esté limitada a la realización particular descrita como el mejor modo considerado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluya todas las realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de agente de curado que comprende al menos un compuesto de poliamina bencilada, siendo el compuesto de poliamina bencilada un producto de reacción de un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y una poliamina según la siguiente fórmula:



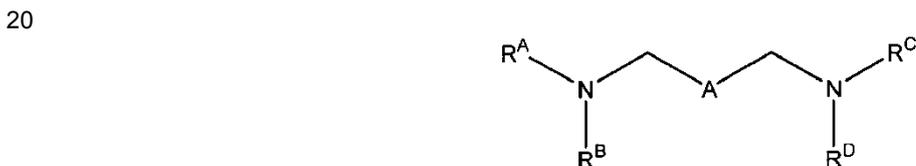
donde A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno,

10 en la que para el producto de reacción del compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y para el producto de reacción del compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1 y

en la que la composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

15 2. El agente de curado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de poliamina bencilada se selecciona del grupo que consiste en: ortoxililendiamina bencilada, metaxililendiamina bencilada, paraxililendiamina bencilada, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y combinaciones de los mismos.

3. El agente de curado según la reivindicación 1, en el que al menos un compuesto de poliamina bencilada presenta la siguiente fórmula:



25 donde RA es un grupo bencilo sustituido o no sustituido; RB, RC y RD son independientemente RA o un átomo de hidrógeno; A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno, siempre que el compuesto de poliamina bencilada tenga más de dos átomos de hidrógeno de amina activos.

4. El agente de curado según la reivindicación 3, en el que RA y RC son bencilo o vanililo.

30 5. El agente de curado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de benzaldehído incluye un benzaldehído sustituido según la fórmula PhCHO, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, grupos alquilo C1-C4, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano.

6. El agente de curado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de benzaldehído es benzaldehído o vainillina.

35 7. El agente de curado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de haluro de bencilo incluye un grupo bencilo sustituido según la fórmula PhCH₂-, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más de: átomos de halógeno, grupos alquilo C1-C4, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano.

8. Un método para formar una composición de agente de curado que comprende:

poner en contacto un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y un compuesto de poliamina según la siguiente fórmula:



en la que A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno;

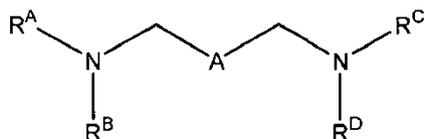
45 en la que se hace reaccionar el compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina en condiciones suficientes para formar un compuesto de poliamina bencilada, en la que se hace reaccionar el compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina en una relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y se hace reaccionar el compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina en una relación molar

de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1 y en la que la composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

5 9. El método según la reivindicación 8, en el que el compuesto de poliamina bencilada se selecciona del grupo que consiste en: ortoxililenodiamina bencilada, metaxililendiamina bencilada, paraxililenodiamina bencilada, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y combinaciones de los mismos.

10. El método según la reivindicación 8, en el que al menos un compuesto de poliamina bencilada presenta la siguiente fórmula:

10



15 donde RA es un grupo bencilo sustituido o no sustituido; RB, RC y RD son independientemente RA o un átomo de hidrógeno; A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno, siempre que el compuesto de poliamina bencilada tenga más de dos átomos de hidrógeno de amina activos.

11. El método según la reivindicación 10, en el que RA y RC son bencilo o vanililo.

12. El método según la reivindicación 8, en el que el compuesto de benzaldehído incluye un benzaldehído sustituido según la fórmula PhCHO, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, grupos alquilo C1-C4, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano.

20 13. El método según la reivindicación 8, en el que el compuesto de benzaldehído es benzaldehído o vainillina.

14. El método según la reivindicación 8, en el que el compuesto de haluro de bencilo incluye un grupo bencilo sustituido según la fórmula PhCH2-, donde Ph es un resto que incluye un anillo aromático, en el que Ph es no sustituido o está sustituido con uno o más átomos de halógeno, grupos alquilo C1-C4, metoxi, etoxi, amino, hidroxilo o ciano.

25 15. Una composición de amina-resina epoxídica que comprende el producto de contacto de:

una composición de agente de curado que comprende al menos un compuesto de poliamina bencilada, siendo el compuesto de poliamina bencilada un producto de reacción de un compuesto de benzaldehído o compuesto de haluro de bencilo y una poliamina según la siguiente fórmula:

30



donde A es un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno,

35

en la que para el producto de reacción del compuesto de benzaldehído y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de benzaldehído al compuesto de poliamina de 1:1 a 1,6:1 y para el producto de reacción del compuesto de haluro de bencilo y el compuesto de poliamina la relación molar de agente reaccionante del compuesto de haluro de bencilo al compuesto de poliamina de 1,2:1 a 1,5:1 y

una composición de resina epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional,

40

en la que la composición de agente de curado incluye además al menos una amina multifuncional con tres o más hidrógenos de amina activos.

16. Un artículo que comprende la composición de amina-resina epoxídica según la reivindicación 15.

17. El artículo según la reivindicación 16, en el que el artículo se selecciona del grupo que consiste en: adhesivo, recubrimiento, imprimación, material de sellado, compuesto de curado, producto de construcción, producto de revestimiento y producto de material compuesto.