

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 759**

51 Int. Cl.:

C07C 211/27 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2012 PCT/EP2012/063378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13010842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2012 E 12733490 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2731927**

54 Título: **Endurecedor de baja emisión para resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

15.07.2011 EP 11174275

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 640 759 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

Endurecedor de baja emisión para resinas epoxídicas

Campo técnico

- 5 La invención se refiere al sector de las aminas y a su uso como endurecedores para resinas epoxídicas, así como a composiciones de resinas epoxídicas con contenido en aminas y a su uso, en particular como revestimiento.

Estado de la técnica

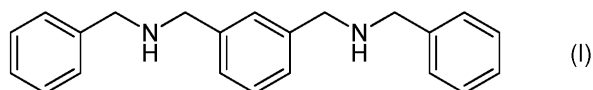
- Composiciones de resinas epoxídicas han de presentar una serie de propiedades con el fin de que puedan ser utilizadas como revestimiento de elevada calidad. Por una parte, deben presentar una baja viscosidad con el fin de que puedan ser elaboradas bien a la temperatura y sean auto-nivelantes, y deben endurecerse rápidamente sin los denominados efectos de transpiración, también en el caso de condiciones húmedas-frías. Como "transpiración" se designan defectos en el endurecimiento tales como turbideces, manchas y una superficie áspera o pegajosa, típicamente provocada por la formación de sales de aminas con dióxido de carbono (CO₂) del aire, favoreciendo una elevada humedad del aire y bajas temperaturas los efectos de transpiración. En estado endurecido, el revestimiento de resina epoxídica debe presentar una superficie uniforme sin turbideces, manchas o cráteres y debe poseer una elevada dureza con una fragilidad lo más baja posible, con el fin de resistir bien la sollicitación mecánica, lo cual es importante, por ejemplo, en la aplicación como revestimiento protector o como revestimiento de suelos. Con el fin de alcanzar estas propiedades, en revestimientos de resinas epoxídicas según el estado de la técnica se emplean habitualmente diluyentes. Diluyentes de este tipo, tales como alcohol bencílico o fenoles, mejoran la aptitud para el tratamiento y reducen fuertemente la fragilidad, sin embargo no se incorporan en la matriz de la resina durante el endurecimiento. Sin embargo, hoy en día se vuelve cada vez más importante el requisito de sistemas de baja emisión que presenten después del endurecimiento un bajo contenido de sustancias liberables mediante procesos de evaporación o difusión. Para sistemas de baja emisión, diluyentes no incorporables sólo pueden ser utilizados, por lo tanto, en una cantidad muy pequeña o no se utilizan en absoluto. Otra posibilidad de diluir composiciones de resinas epoxídicas es la adición de aminas de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, isofoondiamina, xililendiamina o dimetilaminopropilamina. Aminas de bajo peso molecular de este tipo tienen, sin embargo, la mayoría de las veces un intenso olor y son fuertemente irritantes para la piel y conducen en el caso de condiciones húmedas-frías a efectos de transpiración. El documento US 2009/0163676 describe endurecedores para resinas epoxídicas que contienen al menos una polialquilenpoliamina bencilada y al menos otra amina. El documento US 6.562.934 describe endurecedores para resinas epoxídicas que contienen productos de reacción de diaminas con compuestos de alqueno. Los endurecedores de estos dos documentos presentan el inconveniente de que endurecen lentamente con resinas epoxídicas, en particular a bajas temperaturas, y, sin el empleo de diluyentes no incorporables, conducen a revestimientos más bien frágiles.

Descripción de la invención

- Misión de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar endurecedores para resinas epoxídicas casi inodoros, sean poco viscosos y bien elaborables con resinas epoxídicas y también endurezcan rápidamente y sin transpiración en el caso de condiciones húmedas-frías, también sin la presencia de diluyentes no incorporables. Sorprendentemente, se encontró que endurecedores según la reivindicación 1, que comprenden la amina de la fórmula (I), resuelven este problema. El endurecedor es casi inodoro, poco viscoso y es extraordinariamente compatible con resinas epoxídicas. Con ello, se endurece con éstas rápidamente también en el caso de condiciones húmedas-frías y forma películas que no son pegajosas, presentan un elevado brillo, están exentas de turbideces y perturbaciones en la superficie y poseen una dureza sorprendentemente elevada. Dado que la amina de la fórmula (I) no presenta grupos amino primarios, sino únicamente dos grupos amino secundario y un peso equivalente de NH relativamente elevado, el experto en la materia esperaría películas lentamente endurecedoras, pegajosas y/o poco duras. Con el endurecedor según la reivindicación 1 se puede acceder a sistemas de resinas epoxídicas de baja emisión que cumplen las condiciones para un sello de calidad ecológica, por ejemplo según Emicode (EC1 plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) y US Green Building Council (LEED) y al mismo tiempo satisfacen elevados requisitos en relación con las propiedades de tratamiento y uso, lo cual no se consigue con endurecedores del estado de la técnica. Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Modos de llevar a cabo la invención

Objeto de la invención es un endurecedor, adecuado para el endurecimiento de resinas epoxídicas, que comprende la amina de la fórmula (I)



así como, además, al menos una poliamina que presenta tres hidrógenos de la amina reactivos frente a grupos epóxido.

Nombres de sustancias que comienzan con “poli” tales como poliamina, poliol o poliepóxido designan sustancias que contienen formalmente, por molécula, dos o más de los grupos funcionales que se presentan en su nombre.

Como “alifática” se designa una amina, cuyo grupo amino está unido a un radical alifático, cicloalifático o arilalifático; de manera correspondiente, este grupo se designa como grupo amino alifático. Como “aromática” se designa una amina, cuyo grupo amino está unido a un radical aromático; de manera correspondiente, este grupo se designa como grupo amino aromático.

Como “hidrógeno de la amina” se designan los átomos de hidrógeno de grupos amino, primarios y secundarios.

Como “peso equivalente de NH” se designa la proporción en peso de un endurecedor o de una amina por hidrógeno de la amina presente en el endurecedor o en la amina.

Como “diluyente no incorporable” se designa una sustancia soluble en una resina epoxídica y que reduce su viscosidad, la cual no es incorporada de forma covalente en la matriz de la resina durante el endurecimiento de la resina epoxídica.

Con el término “viscosidad” se designa en el presente documento la viscosidad dinámica o viscosidad de cizallamiento que se define por la relación entre la tensión de cizallamiento y la tasa de cizallamiento (caída de la velocidad) y se determina tal como se describe en la norma DIN EN ISO 3219.

La amina de la fórmula (I) puede obtenerse, de manera particularmente ventajosa, mediante la alquilación reductora de 1,3-bis-(aminometil)benceno (= meta-xililendiamina o MXDA) con benzaldehído. En este caso, el benzaldehído se emplea preferiblemente en cantidades estequiométricas con relación a los grupos amino primarios de 1,3-bis-(aminometil)benceno. La alquilación reductora se lleva a cabo de manera adecuada en presencia de hidrógeno y a presión elevada. Puede tener lugar directamente con hidrógeno molecular o indirectamente mediante la transferencia de hidrógeno de otros reactivos. Preferiblemente, se utiliza hidrógeno molecular. En este caso, las condiciones se eligen ventajosamente de manera que, por una parte, en lo posible no se alquilen de forma reductora por completo los grupos amino primarios y que, por otra parte, no se hidrogenen los anillos de benceno. Preferiblemente, se trabaja a una presión de hidrógeno de 5 a 100 bares, a una temperatura de 40 a 120°C y en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizador se prefieren paladio sobre carbono (Pd/C), platino sobre carbono (Pt/C), catalizador de Adams y níquel Raney, en particular paladio sobre carbono y platino sobre carbono.

La preparación de la amina de la fórmula (I) mediante alquilación reductora del modo descrito es particularmente ventajosa para el uso como componente de endurecedores para resinas epoxídicas, dado que se alquilan de manera muy selectiva grupos amino primarios, mientras que grupos amino secundarios apenas se alquilan adicionalmente. El producto procedente de la preparación descrita puede utilizarse en la manera descrita, por lo tanto, después de la alquilación reductora sin un tratamiento ulterior para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

La amina de la fórmula (I) también se puede obtener de otro modo que mediante alquilación reductora, en particular mediante reacción de 1,3-bis-(aminometil)benceno con cloruro de bencilo o bromuro de bencilo en una relación adecuada. En este caso, resultan mezclas de reacción que presentan típicamente una porción considerable de grupos amino doblemente alquilados.

La amina de la fórmula (I) es una sustancia poco volátil, casi inodora y de baja viscosidad. Presenta una reactividad frente a CO₂ tan baja que - a diferencia de muchas aminas conocidas del estado de la técnica - no tiende al aire a la formación de costras ni a precipitaciones o aumentos de la viscosidad. Muestra una compatibilidad extraordinaria con otras aminas y con resinas epoxídicas.

Endurecedores que comprenden la amina de la fórmula (I) presentan una baja viscosidad a un peso equivalente de NH relativamente elevado y, con ello, diluyen bien a las resinas epoxídicas. Con las resinas epoxídicas se endurecen de forma sorprendentemente rápida y sin efectos de transpiración, en particular también a bajas temperaturas. En el caso de la aplicación superficial se forman películas uniformes y no pegajosas de una dureza sorprendentemente elevada.

El endurecedor conforme a la invención, adecuado para el endurecimiento de resinas epoxídicas, comprende, junto a la amina de la fórmula (I), en particular adicionalmente al menos una poliamina **A** que presenta al menos tres hidrógenos de la amina reactivos con respecto a grupos epóxido.

Endurecedores que comprenden la amina de la fórmula (I) en combinación con una poliamina **A** conducen adicionalmente a una aceleración del endurecimiento de resinas epoxídicas, obteniéndose resinas endurecidas que presentan una dureza mayor con una baja fragilidad. Esto es particularmente ventajoso para aplicaciones como revestimiento. Endurecedores que comprenden la amina de la fórmula (I) en combinación con una poliamina **A** presentan asimismo una baja viscosidad. En particular, la viscosidad del endurecedor es también baja cuando la

poliamina **A** presenta una viscosidad claramente mayor que la amina de la fórmula (I). La amina de la fórmula (I) actúa, por lo tanto, claramente de forma diluyente sobre la poliamina **A**, particularmente cuando ésta es muy viscosa. La amina de la fórmula (I) permite, por consiguiente, diluir de manera eficaz una poliamina **A** sin utilizar un diluyente no incorporable o una amina de intenso olor y que tiende efectos de transpiración. Particularmente ventajosa es la dilución para poliaminas **A**, con una viscosidad por encima de 700 mPa·s, en particular por encima de 1.500 mPa·s. Mediante la presencia de la amina de la fórmula (I) no se influye negativamente de manera sorprendente sobre la velocidad de endurecimiento del endurecedor con resinas epoxídicas y la dureza y calidad superficial de películas de este tipo, y adicionalmente se reduce la fragilidad.

Como poliaminas **A** son adecuadas, en particular, las siguientes poliaminas:

- diaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas tales como, en particular, etilendiamina, 1,2-propandiamina, 1,3-propandiamina, 2-metil-1,2-propandiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, 1,3-butandiamina, 1,4-butandiamina, 1,3-pentandiamina (DAMP), 1,5-pentandiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentandiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexandiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptandiamina, 1,8-octandiamina, 1,9-nonandiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-undecandiamina, 1,12-dodecandiamina, 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 (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de las mismas, 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-mentandiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano, así como 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)-benceno;
- triaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas tales como 4-aminometil-1,8-octandiamina, 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;
- diaminas primarias alifáticas con contenido en grupos éter tales como, en particular, bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-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)politetrahidrofuranos y otras politetrahidrofuran-diaminas, así como polioxialquilen-diaminas. Estas últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles y se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre polieteraminas (de BASF) o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil). Polioxialquilen-diaminas particularmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; polieteraminas D 230, polieteraminas D 400 y polieteraminas D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;
- polioxialquilen-triaminas primarias que típicamente representan productos de la aminación de polioxialquilen-trioles y se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre polieteraminas (de BASF) o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil) tal como, en particular, Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-3000, Jeffamine® T-5000, polieteraminas T 403, polieteraminas T 5000 y PC Amine® TA 403;
- poliaminas con dos grupos amino alifáticos primarios que presentan grupos amino terciarios tales como, en particular, 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-hexamina, así como los productos de la cianoetilación doble y subsiguiente reducción de aminas grasas que se derivan de ácidos grasos naturales tales como N,N-bis-(3-aminopropil)dodecilamina y N,N-bis-(3-aminopropil)seboalquilamina, obtenible como Triameen® Y12D y Triameen® YT (de Akzo Nobel);
- poliaminas con tres grupos amino alifáticos primarios que presentan grupos amino terciarios tales como, en particular, tris-(2-aminoetil)amina, tris-(2-aminopropil)amina y tris-(3-aminopropil)amina;
- poliaminas con dos grupos amino alifáticos primarios que presentan grupos amino secundarios tales como, en particular, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis-hexametilentriamina (BHMT), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA) y homólogos superiores de polietilenaminas lineales tales como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (la denominada "etilenpoliamina superior", HEPA), productos de la cianoetilación o cianobutilación múltiple y subsiguiente hidrogenación de di- y poli-aminas primarias con al menos dos grupos amino primarios tales como dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina (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-pentandiamina, N3-(3-amino-pentil)-1,3-pentandiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentandiamina y N,N'-bis-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentandiamina;

- una poliamina que presenta grupos amino primarios y secundarios tal como, en particular, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-butil-1,2-etandiamina, N-hexil-1,2-etandiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etandiamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, 4-aminometil-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, N-metil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, diaminas grasas tales como N-cocoalquil-1,3-propandiamina y productos de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas alifáticas primarias con acrilonitrilo, diésteres del ácido maleico o fumárico, diésteres del ácido citracónico, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, amidas de los ácidos acrílico y metacrílico y diésteres del ácido itacónico, hechos reaccionar en la relación molar 1:1, además, productos de la alquilación reductora parcial de poliaminas alifáticas primarias con benzaldehído u otros aldehídos o cetonas, así como poliaminas parcialmente estirolizadas tales como Gaskamine® 240 (de Mitsubishi Gas Chemical (MGC));
- poliaminas aromáticas tales como, en particular, 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-dimetil-2,4- y -2,6-toluilendiamina (adquirible como Ethacure® 300 de Albemarle), 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 (MMIPA), 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), politetrametilenoxid-bis-(4-aminobenzoato) (adquirible como Versalink® de Air Products), 1,2-bis-(2-aminofenil)etano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) y terc.-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato);
- aductos de las poliaminas mencionadas con epóxidos y resinas epoxídicas, en particular aductos con diepóxidos en la relación molar de al menos 2/1, aductos con monoepóxidos en la relación molar de al menos 1/1, así como productos de reacción a base de aminas y epiclorhidrina, en particular el de 1,3-bis-(aminometil)benceno, obtenible comercialmente como Gaskamine® 328 (de MGC);
- poliamidoaminas, que representan productos de reacción a base de un ácido carboxílico mono o poli-valente, o bien sus ésteres o anhídridos, en particular de un ácido graso dímero y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática empleada en un exceso estequiométrico, en particular una polialquilenamina tal como, por ejemplo DETA o TETA, en particular las poliamidoaminas comercialmente disponibles 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 denominadas bases de Mannich, que representan productos de reacción de una reacción de Mannich de fenoles, en particular Cardanol, con aldehídos, en particular formaldehído, y poliaminas, en particular las fenalcaminas comercialmente adquiribles 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).

Se prefieren como poliamina **A**, poliaminas elegidas del grupo consistente en 1,3-pentandiamina (DAMP), 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentandiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,12-dodecandiamina, 1,3-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis-(aminometil)benceno (MXDA), bis-hexametilentriamina (BHMT), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA) y homólogos superiores de polietilenaminas lineales tales como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidad de etilenamina (HEPA), dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), polioxialquilen-diaminas y polioxialquilen-triaminas con un peso molecular en el intervalo de 200 a 500 g/mol, en particular los tipos Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403, poliamidoaminas, fenalcaminas, compuestos total o parcialmente alquilados de las poliaminas mencionadas y aductos de las poliaminas mencionadas con epóxidos y resinas epoxídicas. Estas poliaminas **A** preferidas son particularmente bien compatibles con resinas epoxídicas y proporcionan películas de muy buena calidad.

Particularmente preferidas como poliamina **A** son poliaminas que presentan al menos un grupo amino secundario, en particular fenalcaminas, aductos de poliaminas con epóxidos y resinas epoxídicas, así como poliaminas primarias que están alquiladas a al menos un grupo amino primario, en particular 1,3-bis-(aminometil)benceno estirolizado y polialquilenaminas benciladas. Estas poliaminas **A** preferidas apenas tienden a efectos de transpiración y proporcionan con resinas epoxídicas, también bajo condiciones húmedas-frías, películas de calidad particularmente elevada. Muchas de estas aminas presentan, sin embargo, una elevada viscosidad, de modo que, sin dilución, sólo disponen de una aptitud para el tratamiento insuficiente como revestimiento de resinas epoxídicas. Para revestimientos de baja emisión, su combinación con la amina de la fórmula (I) es particularmente ventajosa, dado que con ello son accesibles endurecedores poco viscosos, que apenas presentan una tendencia a la transpiración y

se endurecen para formar películas de elevada dureza con baja fragilidad, también sin la presencia de diluyentes no incorporables.

Adecuadas como poliamina **A** son, en particular, también mezclas que comprenden varias de las poliaminas mencionadas.

- 5 Las más preferidas como poliamina **A** son poliaminas que presentan con resinas epoxídicas buenas propiedades en sí como revestimiento, pero más bien una elevada viscosidad y, por motivos de la aptitud para el tratamiento y/o de una fragilidad demasiado elevada, se mezclarían con diluyentes no incorporables tales como, por ejemplo, alcohol bencílico, alquilfenoles, fenol estirilizado o resinas hidrocarbonadas, con el fin de satisfacer los requisitos de revestimientos de alta calidad. Con diluyentes no incorporables de este tipo, las composiciones no son, sin embargo, 10 adecuadas para aplicaciones en las que se requieren sistemas de baja emisión. Por el contrario, mediante la amina de la fórmula (I), la cual es incorporada por completo durante el endurecimiento en la matriz de la resina, no resultan después del endurecimiento emisiones algnas.

Si el endurecedor comprende, junto a la amina de la fórmula (I), adicionalmente una poliamina **A**, entonces la relación del número de hidrógenos de amina de la amina de la fórmula (I) reactivos con respecto a grupos epóxido y el número de hidrógenos de amina de la poliamina **A** reactivos con respecto a grupos epóxido, se encuentra típicamente en el intervalo de 0,05 a 5, en particular de 0,05 a 2. Endurecedores de este tipo presentan una viscosidad reducida y se endurecen con resinas epoxídicas para formar películas de baja fragilidad y una dureza ampliamente ajustable, de moderada a una cantidad de partida elevada de la amina de la fórmula (I) a elevada en el caso de una cantidad de partida baja de la amina de la fórmula (I).

20 De manera particularmente preferida, esta relación se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1. Endurecedores de este tipo se distinguen por una baja viscosidad y un rápido endurecimiento con resinas epoxídicas para formar películas de elevada dureza con una baja fragilidad.

En el endurecedor descrito, la relación ponderal de la amina de la fórmula (I) y de la poliamina **A** se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2, en particular en el intervalo de 0,4 a 1,5. Endurecedores de este tipo se distinguen por una baja viscosidad y un rápido endurecimiento con resinas epoxídicas para formar películas de elevada dureza con baja fragilidad.

El endurecedor conforme a la invención puede comprender, adicionalmente a la amina de la fórmula (I), al menos un acelerador.

Como aceleradores son adecuadas sustancias que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, en particular ácidos o compuestos hidrolizables para formar ácidos, en particular ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecylbencenosulfónico, ésteres del ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos tales como, en particular, ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos antes mencionados; además, aminas terciarias tales como, en particular, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, bencildimetilamina, α -metilbencildimetilamina, trietanolamina, dimetil-aminopropilamina, imidazoles tales como, en particular, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, sales de aminas terciarias de este tipo, sales de amonio cuaternario tales como, en particular, cloruro de benciltrimetilamonio, amidinas tales como, en particular, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, guanidinas tales como, en particular, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, fenoles, en particular bisfenoles, resinas fenólicas y bases de Mannich tales como, en particular, 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol y polímeros de fenol, formaldehído y N,N-dimetil-1,3-propandiamina, fosfitos tales como, en particular, fosfitos de di- y tri-fenilo, así como compuestos que presentan grupos mercapto tal como se han mencionado ya precedentemente.

Aceleradores preferidos son ácido salicílico y 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol.

El endurecedor conforme a la invención puede comprender, adicionalmente a la amina de la fórmula (I), además al menos un diluyente no incorporable tal como, en particular, xileno, 2-metoxietanol, dimetoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-isopropoxietanol, 2-butoxietanol, 2-fenoxietanol, 2-benciloxietanol, alcohol bencílico, etilenglicol, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldibutiléter, etilenglicoldifeniléter, dietilenglicol, dietilenglicolmonometiléter, dioetilenglicolmonoetiléter, dietilenglicol-mono-n-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoléter, dietilenglicoldi-n-butiléter, propilenglicolbutiléter, propilenglicolfeniléter, dipropilenglicol, dipropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldi-n-butiléter, N-metilpirrolidona, difenilmetano, diisopropilnaftalina, fracciones del petróleo tales como, por ejemplo, los tipos Solvesso® (de Exxon), alquilfenoles tales como terc.-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol y 8,11,14-pentadecatrienilfenol (Cardanol, de aceite de cáscaras de anacardos, obtenible, por ejemplo, como Cardolite NC-700 de Cardolite Corp., EE.UU.), fenol estirilizado, bisfenoles, resinas de hidrocarburos aromáticos, en particular tipos con contenido en grupos fenol, adipatos, sebacatos, ftalatos, benzoatos, ésteres del ácido fosfórico y sulfónico orgánicos y sulfonamidas. Se prefieren alcohol bencílico, dodecilfenol, terc.-butilfenol, fenol estirilizado y resinas de hidrocarburos aromáticos con contenido en grupos fenol, en particular los tipos Novares® LS 500, LX 200, SA 300 y LA 700 (de Rütgers).

Preferiblemente, el endurecedor no contiene o sólo contiene un pequeño contenido de diluyentes no incorporables, de manera particularmente preferida menos de 25% en peso, en particular menos de 10% en peso y lo más preferido menos de 5% en peso. En particular, al endurecedor no se añaden diluyentes incorporables.

Además, el endurecedor descrito puede contener otras sustancias reactivas con respecto a grupos epóxido, tales como, por ejemplo,

- monoaminas tales como, en particular, bencilamina, ciclohexilamina, 2-feniletilamina, 2-metoxifeniletilamina, 4-metoxifeniletilamina, 3,4-dimetoxifeniletilamina (homoveratrilamina), 1- y 2-butilamina, isobutilamina, terc.-butilamina, 3-metil-2-butilamina, 1-hexilamina, 1-octilamina, 2-etil-1-hexilamina, 2-metoxi-1-etilamina, 2-etoxi-1-etilamina, 3-metoxi-1-propilamina, 3-etoxi-1-propilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina;
- poliaminas alifáticas secundarias tales como, en particular, N,N'-dibutil-etilendiamina, N,N'-Di-terc.-butil-etilendiamina, N,N'-dietil-1,6-hexandiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N⁴-ciclohexil-2-metil-N²-(2-metilpropil)-2,4-pentandiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-3-butilamino)-ciclohexil)-metano (Clearlink® 1000 de UOP), polieteraminas N-alquiladas, por ejemplo los tipos Jeffamine® SD-231, SD-401, ST-404 y SD-2001 (de Huntsman), productos de la reacción de adición de tipo Michael de poliaminas alifáticas primarias con aceptores de Michael tales como acrilonitrilo, diésteres del ácido maleico, diésteres del ácido fumárico, diésteres del ácido citracónico, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, ésteres del ácido cinámico, diésteres del ácido itacónico, diésteres del ácido vinilfosfónico, ésteres arílicos del ácido vinilsulfónico, vinilsulfonas, vinilnitrilos, 1-nitroetilenos o productos de condensación de Knoevenagel tales como, por ejemplo, los de a base de diésteres del ácido malónico y aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído, así como, además, productos de la alquilación reductora de poliaminas alifáticas primarias con benzaldehído u otros aldehídos o cetonas;
- polímeros de polisulfuro terminados en mercaptano líquidos, conocidos bajo el nombre de marca Thiokol® (de Morton Thiokol; adquiribles, por ejemplo, de SPI Supplies o de Toray Fine Chemicals), en particular 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, además, conocidos bajo el nombre de marca Thioplast® (de Akzo Nobel), en particular los tipos G 10 G 112, G131, G 1, G 12, G 21, G 22, G44 y G 4;
- polioxialquilen-éteres terminados en mercaptano, adquiribles, por ejemplo, mediante reacción de polioxialquilendi- y tri-oles con epiclorhidrina o con un óxido de alquileo, seguido de hidrogenosulfuro sódico;
- compuestos terminados en mercaptano en forma de derivados de polioxialquileo, conocidos bajo el nombre de marca Capcure® (de Cognis), en particular los tipos WR-8, LOF y 3-800;
- poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, por 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 polioxialquilen-dioles y -trioles, trimetilolpropano etoxilado y poliéster-dioles con ácidos tiocarboxílicos tales como ácido tioglicólico y ácido 2- o 3-mercaptopropiónico; y
- otros compuestos que presentan grupos mercapto tales como, en particular, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2,2'-(etilendioxo)-dianotiol (trietilenglicol-dimercapto) y etanoditiol.

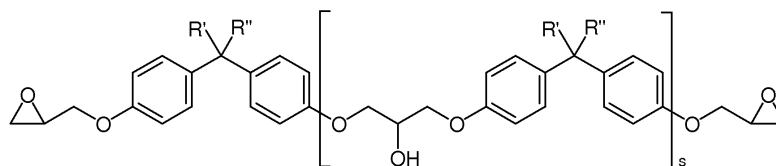
Otro objeto de la invención es una composición de resinas epoxídicas, que contiene

- a) al menos una resina epoxídica, y
- b) al menos un endurecedor que comprende la amina de la fórmula (I), tal como se ha descrito precedentemente.

Como resina epoxídica son adecuadas resinas epoxídicas 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 epiclorhidrina con los correspondientes polioles, polifenoles o aminas.

Particularmente adecuadas como resina epoxídica son las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, en lo que sigue denominadas "resina líquida". Éstas presentan una temperatura de transición vítrea que habitualmente se encuentra por debajo de 25°C, a diferencia de las denominadas resinas sólidas que presentan una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C y que se pueden desmenuzar a 25°C en polvos capaces de ser vertidos.

En una forma de realización, en el caso de la resina líquida se trata de un poliepóxido aromático. Adecuadas para ello son, por ejemplo, resinas líquidas de la fórmula (II),



(II)

en donde R' y R'', independientemente uno de otro, representan en cada caso un átomo de hidrógeno o representan un grupo metilo, y s representa por término medio un valor de 0 a 1. Se prefieren aquellas resinas líquidas de la fórmula (II) en las que el índice s representa por término medio un valor menor que 0,2.

En el caso de las resinas líquidas de la fórmula (II) se trata de diglicidiléteres de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F, representando A acetona y F formaldehído, los cuales sirven como eductos para la preparación de estos bisfenoles. Una resina líquida de bisfenol-A presenta de manera correspondiente grupos metilo, una resina líquida de bisfenol-F presenta átomos de hidrógeno y una resina líquida de bisfenol-A/F presenta tanto grupos metilo como átomos de hidrógeno como R' y R'' en la fórmula (II). En el caso de bisfenol-F pueden estar presentes también isómeros de posición, en particular derivados de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano.

Otras resinas líquidas aromáticas adecuadas son los productos de glicidilación de

- derivados de dihidroxibenceno tales como resorcina, hidroquinona y pirocatequina;
- otros bisfenoles o polifenoles tales 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-fenil-etano, 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-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)sulfona;
- productos de condensación de fenoles con formaldehído que se obtienen bajo condiciones ácidas tales como fenol-novolacas o cresol-novolacas, también denominadas novolacas de bisfenol-F;
- aminas aromáticas tales como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina (MDA), 4,4'-metilendifenildi-(N-metil)-amina, 4,4'-[1,4-fenilen-bis-(1-metil-etiliden)]-bisaniolina (bisaniolina-P), 4,4'-[1,3-fenilenbis-(1-metil-etiliden)]-bisaniolina (bisaniolina-M).

Como resina epoxídica se adecúa también un poliepóxido alifático o cicloalifático tal como, por ejemplo,

- un glicidiléter de un diol C₂ a C₃₀ saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta tal como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, un polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol o dibromo-neopentilglicol;
- un glicidiléter de un poliol tri- o tetra-funcional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta tal como aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrol, sorbita o glicerol, así como glicerol alcoxilado o trimetilolpropano alcoxilado;
- una resina líquida de bisfenol-A, -F o -A/F hidrogenada, o bien los productos de glicidilación de bisfenol-A, -F o -A/F hidrogenado;
- un derivado de N-glicidilo de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas tales como cianurato de triglicidilo e isocianurato de triglicidilo, así como productos de reacción de epiclorhidrina e hidantoína.

Como resina epoxídica son también posibles una resina sólida de bisfenol-A, -F o -A/F que está constituida de manera similar a las resinas líquidas de la fórmula (II) ya mencionadas, pero en lugar del índice s presenta un valor de 2 a 12, y presenta una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C.

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

Como resina epoxídica se prefieren resinas líquidas a base de un bisfenol, en particular a base de bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F tal como se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, de Dow, Huntsman y Hexion. Estas resinas líquidas presentan una viscosidad baja para resinas epoxídicas y en estado endurecido buenas propiedades como revestimientos. Pueden estar presentes eventualmente en combinación con resina sólida de bisfenol-A o resina epoxídica de bisfenol-F-novolaca.

La resina epoxídica puede contener un diluyente reactivo, en particular un diluyente reactivo que presenta al menos un grupo epóxido. Adecuados como diluyentes reactivos son, por ejemplo, los glicidiléteres de fenoles monovalentes

o polivalentes y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos tales como, en particular, los poliglicidiléteres de dioles o polioles ya mencionados, así como, además, en particular, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, p-n-butil-fenilglicidiléter, p-terc.-butil-fenilglicidiléter, nonilfenilglicidiléter, alilglicidiléter, butilglicidiléter, hexilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, así como glicidiléteres de alcoholes naturales tales como, por ejemplo, alquil C₈ a C₁₀-glicidiléteres o alquil C₁₂ a C₁₄-glicidiléteres. La adición de un diluyente reactivo a la resina epoxídica determina una reducción de la viscosidad así como - en estado endurecido de la composición de resina epoxídica - una reducción de la temperatura de transición vítrea y de los valores mecánicos.

Eventualmente, la composición de resina epoxídica contiene otros componentes, en particular coadyuvantes y aditivos empleados habitualmente en composiciones de resinas epoxídicas, por ejemplo los siguientes:

- disolventes, diluyentes, coadyuvantes formadores de película o extendedores tales como, en particular, los diluyentes no incorporables ya mencionados;
- diluyentes reactivos, en particular diluyentes reactivos que presentan grupos epóxido tal como se mencionaron precedentemente, aceite de soja o aceite de linaza epoxidado, compuestos que presentan grupos acetoacetato, en particular, polioles acetoacetilados, butirolactona, carbonatos, aldehídos, así como, además isocianatos y siliconas que presentan grupo reactivos;
- polímeros, tales como, por ejemplo, poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), polímeros con grupos carboxilo, poliamidas, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-estireno, homopolímeros o copolímeros de monómeros insaturados, en particular del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en particular polietilenos clorosulfonados y polímeros con contenido en flúor, melaminas modificadas con sulfonamida y ceras de Montana purificadas;
- cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados que eventualmente están revestidos con ácidos grasos, en particular estearatos, barita (feldespato), talco, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, hierro micáceo, dolomita, wollastonita, caolines, mica (silicato de potasio y aluminio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos, cementos, yesos, cenizas volantes, negro de carbono, grafito, polvos de metales tales como aluminio, cobre, hierro, zinc, plata o acero, polvos de PVC o esferas huecas;
- fibras, en particular fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de metales, fibras de materiales cerámicos o fibras de materiales sintéticos tales como fibras de poliamida o fibras de polietileno;
- pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio y óxidos de hierro;
- los aceleradores antes mencionados;
- modificadores de la reología tales como, en particular, agentes espesantes, por ejemplo silicatos estratificados tales como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirógenos, éteres de celulosa y polioxi-etilenos modificados de modo hidrofóbico;
- mejoradores de la adherencia, por ejemplo organoalcoxisilanos tales como aminosilanos, mercaptosilanos, epoxisilanos, vinilsilanos, (met)acrisilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligoméricas de estos silanos, en particular 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano o los correspondientes organosilanos con grupos etoxi en lugar de los grupos metoxi;
- estabilizadores frente a la oxidación, el calor, la luz y la radiación UV;
- sustancias ignífugas, en particular compuestos tales como hidróxido de aluminio (Al(OH)₃); también denominado ATH para "trihidrato de aluminio", hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂); también denominado MDH para "magnesio dihidrato", sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄), ácido bórico (B(OH)₃), borato de zinc, fosfato de zinc, borato de melamina y cianurato de melamina; compuestos con contenido en fósforo tales como fosfato de amonio ((NH₄)₃PO₄), polifosfato de amonio, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de trioctilo, fosfato de mono-, bis- y tris-(isopropilfenilo), bis(difenilfosfato) de resorcinol, oligómero de resorcinol-difosfato, tetrafenil-resorcinol-difosfato, etilendiamina-difosfato y bis-fenol-A-bis(difenilfosfato); compuestos con contenido en halógeno tales como fosfatos de cloroalquilo, en particular fosfato de tris-(cloroetilo), fosfato de tris-(cloropropilo) y fosfato de tris-(dicloroisopropilo), difeniléteres polibromados, en particular, decabromodifeniléter, óxido de difenilo polibromado, tris-[3-bromo-2,2-bis(bromometil)-propil]fosfato, tetrabromo-bisfenol-A, bis-(2,3-dibromopropiléter) de bisfenol-A, resinas epoxídicas bromadas, etilen-bis(tetrabromoftalimida), etilen-bis(dibromomonorbornanodicarboximida), 1,2-bis-(tribromofenoxi)etano, isocianurato de tris-(2,3-dibromopropilo), tribromofenol, hexabromociclododecano, bis-(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano y cloroparafinas; así como combinaciones a base de un compuesto con contenido en halógeno y trióxido de antimonio (Sb₂O₃) o pentóxido de antimonio (Sb₂O₅);
- sustancias tensioactivas tales como, en particular, agentes humectantes, agentes de nivelación, agentes de ventilación o antiespumantes;
- biocidas tales como, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el desarrollo de hongos.

Preferiblemente, la composición de resina epoxídica contiene otros coadyuvantes y aditivos, en particular agentes humectantes, agentes de nivelación, antiespumantes, estabilizadores, pigmentos y aceleradores, en particular ácido salicílico o 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol.

- 5 Preferiblemente, la composición de resina epoxídica no contiene o sólo contiene un pequeño contenido de diluyentes no incorporables, de manera particularmente preferida menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, lo más preferiblemente menos de 2% en peso.

En la composición de resina epoxídica, la relación del número de grupos reactivos con respecto a grupos epóxido al número de grupos epóxido se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5, preferiblemente de 0,7 a 1,2.

- 10 Los hidrógenos de la amina presentes en la composición de resina epoxídica y otros grupos reactivos con respecto a grupos epóxido eventualmente presentes reaccionan con los grupos epóxido bajo su apertura del anillo (reacción de adición). Como resultado de estas reacciones, la composición se polimeriza y finalmente endurece. El experto en la materia conoce qué grupos amino primarios son difuncionales con respecto a grupos epóxido y, por consiguiente, un grupo amino primario cuenta como dos grupos reactivos con respecto a grupos epóxido.

En particular, la composición de resina epoxídica es una composición bicomponente, que se compone de

- 15 (i) un componente de resina que contiene al menos una resina epoxídica y
(ii) un componente de endurecedor que contiene el endurecedor que comprende la amina de la fórmula (I), tal como se describe precedentemente.

- 20 Los componentes de la composición bicomponente se almacenan en cada caso en un envase propio. Otros constituyentes de la composición de resina epoxídica bicomponente pueden estar presentes como constituyente del componente de resina o de endurecedor, en donde otros constituyentes reactivos frente a grupos epóxido son preferiblemente un constituyente del componente de endurecedor. Un envase adecuado para el almacenamiento del componente de resina o de endurecedor es en particular un tonel, un barril con tapa fijada por bridas, una bolsa, un cubo, un bote, un cartucho o un tubo. Los componentes se pueden almacenar, es decir, pueden ser guardados antes de su aplicación durante varios meses hasta un año y más, sin que modifiquen sus propiedades respectivas en una medida relevante para su uso.

- 25 Para la aplicación de la composición de resina epoxídica bicomponente, los componentes de resina y los componentes de endurecedor se mezclan entre sí poco antes o durante la aplicación. La relación de mezclado entre los dos componentes se elige preferiblemente de manera que los grupos reactivos con respecto a grupos epóxido del componente de endurecedor se encuentren en una relación adecuada a los grupos epóxido del componente de resina tal como se ha descrito precedentemente. En partes en peso, la relación de mezclado entre el componente de resina y el componente de endurecedor se encuentra habitualmente en el intervalo de 1:10 a 10:1. La mezclado de los dos componentes tiene lugar por medio de un procedimiento adecuado; éste puede tener lugar de forma continua o por tandas. En el caso de que la mezclado tenga lugar antes de la aplicación, se debe tener cuidado de que entre la mezclado de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, ya que con ello se pueden producir perturbaciones tales como, por ejemplo, una constitución ralentizada o incompleta de la adherencia al sustrato. La mezclado tiene lugar, en particular, a la temperatura ambiente que típicamente se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, preferiblemente en aproximadamente 10 a 30°C.

- 30 Con la mezclado de los dos componentes comienza el endurecimiento mediante reacción química tal como se ha descrito precedentemente. El endurecimiento tiene lugar, en particular, a la temperatura ambiente que se encuentra típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, preferiblemente en aproximadamente 10 a 30°C. Éste se extiende típicamente a lo largo de algunos días hasta semanas, hasta que haya concluido ampliamente bajo las condiciones dadas. La duración depende, entre otros, de la temperatura, de la reactividad de los componentes y de su estequiometría, así como de la presencia de aceleradores.

- 35 Otro objeto de la invención es, por consiguiente, también una composición endurecida, obtenida a partir del endurecimiento de una composición de resina epoxídica tal como se describe en el presente documento.

La aplicación de la composición de resina epoxídica tiene lugar sobre al menos un sustrato, siendo particularmente adecuados los siguientes:

- 40 - vidrio, cerámica vítrea, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol.
- metales y aleaciones tales como aluminio, hierro, acero y metales no ferrosos, así como metales purificados en la superficie y aleaciones tales como metales cincados o cromados;
50 - cuero, materiales textiles, papel, madera, con resinas, por ejemplo resinas de fenol, melamina o epoxídicas, materiales de madera unidos, materiales compuestos de resina y material textil y otros denominados materiales compuestos poliméricos;
- materiales sintéticos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliésteres, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliésteres, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno
55

(PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), en donde los materiales sintéticos pueden ser tratados en superficie preferiblemente mediante plasma, corona o llama;

- materiales sintéticos reforzados con fibras tales como materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFK), materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio (GFK) y compuestos de moldeo en lámina (SMC);

- 5 - sustratos revestidos tales como metales o aleaciones revestidos con polvo;
- pinturas y barnices, en particular pinturas protectoras para automóviles.

En caso necesario, los sustratos pueden ser previamente tratados antes de la aplicación de la composición de resina epoxídica. Tratamientos previos de este tipo comprenden, en particular, procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo amolado, chorros de arena, chorros de bolas, cepillado o similares, en donde los polvos que resultan en este caso son ventajosamente succionados, así como, además, tratamiento con productos de limpieza o disolventes o la aplicación de un adhesivo, una disolución adhesiva o una imprimación.

La composición de resina epoxídica descrita se puede utilizar ventajosamente como material compuesto fibroso (composite), masa de relleno, sellador, pegamento, recubrimiento, revestimiento, capa de pintura, barniz, sellante, capa de fondo, imprimación, espuma, bloque moldeado, elastómero, fibra, lámina o membrana.

15 Particularmente utilizable es como masa de relleno, sellador y pegamento tal como, por ejemplo, como masa electroplástica, masa de electrorrelleno, masilla, sellador de juntas, pegamento de montaje, pegamento para carrocerías, pegamento de elemento de sándwich, pegamento de semicoquillas, por ejemplo, para palas de rotor de instalaciones eólicas, pegamento para elementos de puente, adhesivo de recubrimiento, adhesivo de laminación o adhesivo de anclaje, así como, además, como recubrimiento, revestimiento, pintura, barniz, selladura, capa de fondo e imprimación para aplicaciones de construcción e industria tal como, en particular, como revestimiento de suelos y recubrimiento de suelos para espacios interiores tales como oficinas, naves industriales, gimnasios o cámaras frigoríficas, o en el sector de exteriores para balcones, terrazas, plantas de aparcamiento, puentes o tejados, como revestimiento protector para hormigón, cemento, metales o materiales sintéticos, por ejemplo para el sellado de superficies de carga, tanques, silos, pozos, tuberías, conductos, máquinas o construcciones de acero por ejemplo de barcos, muelles, plataformas en altamar, compuestas de esclusas, centrales hidroeléctricas, astilleros, piscinas, plantas eólicas, puentes, chimeneas, grúas o paredes de tablestacas, protegiendo estos revestimientos a los sustratos respectivos, en particular frente a la corrosión, abrasión, humedad, acción del agua y/o de la sal o productos químicos; así como, además, como pintura de fondo, pintura adhesiva, imprimación protectora frente a la corrosión o para la hidrofobización de superficies. Particularmente adecuada es la composición descrita también como revestimiento para la denominada protección frente a la corrosión severa en y junto al agua, en particular también en y junto al agua marina. Sobre la composición de resina epoxídica total o parcialmente endurecida puede aplicarse, en particular en el caso de su uso como revestimiento, recubrimiento o capa de pintura, otro revestimiento, otro recubrimiento u otra capa de pintura, pudiendo tratarse en el caso de esta capa adicional, asimismo, de una composición de resina epoxídica, pero también de otro material, en particular de un revestimiento de poliuretano o de poliurea.

Utilizable de manera particularmente ventajosa es la composición de resina epoxídica descrita como revestimiento. Por revestimiento se entiende en este caso revestimientos aplicados de forma plana de todo tipo, en particular también capas de pintura, barnices, selladores, capas de fondos e imprimaciones tal como se ha descrito precedentemente. Utilizable de manera particularmente ventajosa es la composición de resina epoxídica descrita en sistemas de baja emisión con sellos de calidad ecológicos, por ejemplo según Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) y US Green Building Council (LEED).

Otro objeto de la invención es, por consiguiente, el uso de la composición de resina epoxídica descrita como revestimiento.

Como revestimiento, la composición de resina epoxídica se utiliza ventajosamente en un procedimiento para el revestimiento, presentando una consistencia líquida con una baja viscosidad y buenas propiedades de nivelación y, en particular, como revestimiento autonivelante sobre superficies predominantemente planas o como capa de pintura. Preferiblemente, la composición de resina epoxídica presenta, en el caso de esta aplicación inmediatamente después de la mezcladura del componente de resina y del componente de endurecedor, una viscosidad, medida a 20 °C, en el intervalo de 300 a 2.000 mPa·s, preferiblemente en el intervalo de 300 a 1.500 mPa·s, en particular en el intervalo de 300 a 1.000 mPa·s. La composición mixta es aplicada dentro del tiempo de tratamiento de forma plana como una película delgada con un grosor de capa de típicamente aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 5 mm sobre un sustrato, típicamente a la temperatura ambiente. La aplicación tiene lugar, por ejemplo, mediante vertido sobre el sustrato a revestir. En este caso, la composición se distribuye uniformemente en estado líquido con ayuda de, por ejemplo, una rasqueta o una llana dentada. Adicionalmente, la composición distribuida puede igualarse y ventilarse con un cilindro de puntas. Sin embargo, la aplicación puede tener lugar también manualmente mediante pincel o rodillo, o como aplicación por inyección, por ejemplo como revestimiento protector frente a la corrosión sobre acero. En el caso del endurecimiento se forman típicamente películas ampliamente transparentes, brillantes y no pegajosas de baja fragilidad que presentan una buena adherencia a los

- 5 sustratos más diversos y que disponen de una elevada dureza. En virtud de la amina de la fórmula (I) en el endurecedor se puede acceder a revestimientos autonivelantes de resina epoxídica que se contentan sin o con sólo pequeñas proporciones de diluyentes no incorporables y el contenido en grupos amino primarios puede mantenerse en el revestimiento tan bajo que apenas se manifiestan reacciones con CO₂ procedente del aire. Con ello, se suprimen ampliamente efectos de transpiración en el caso de la aplicación superficial, también bajo condiciones de reacción desfavorables, es decir, que favorecen la transpiración, en particular a bajas temperaturas de endurecimiento en el intervalo de 5 a 10 °C y elevada humedad del aire.

Otro objeto de la invención es un artículo, obtenido a partir del uso de la composición de resina epoxídica descrita como revestimiento.

- 10 La composición de resina epoxídica descrita se distingue por numerosas propiedades ventajosas. Presenta sólo un pequeño olor y es muy fluida de manera sorprendente a la temperatura ambiente, con lo cual también puede ser bien elaborada sin otros diluyentes, en particular, también en el caso de una aplicación plana. Endurece a la temperatura ambiente y, en particular, también bajo condiciones húmedas-frías de manera sorprendentemente rápida y sin efectos de transpiración perturbadores y dispone en estado endurecido de una dureza sorprendentemente elevada con una baja fragilidad. Con ello, está en condiciones de resistir bien una sollicitación mecánica, lo cual es particularmente importante en el caso de la aplicación como revestimiento protector o como revestimiento de suelos. Películas endurecidas no son típicamente turbias y presentan una superficie uniformemente brillante, exenta de cráteres y no pegajosa.
- 15 Propiedades particularmente ventajosas las presentan composiciones de resina epoxídica que, junto a la amina de la fórmula (I), comprenden todavía al menos una poliamina A. Estas composiciones de resina epoxídica muestran una combinación sorprendente de ventajas: por una parte, la amina de la fórmula (I) ejerce un efecto diluyente extraordinario sobre la composición, con lo cual la composición presenta, inmediatamente después de la mezclado de los componentes, una baja viscosidad y, por otra parte, la composición endurece rápidamente. Además, la amina de la fórmula (I) reduce la tendencia a efectos de transpiración y finalmente endurece la composición para formar películas de una calidad extraordinaria en relación con la claridad, el brillo, la pegajosidad de la superficie, elevada dureza con baja fragilidad. En virtud del hecho de que la amina de la fórmula (I) no contiene grupos amino primarios y únicamente dos grupos amino secundarios, el rápido endurecimiento, las elevadas durezas alcanzables y la no pegajosidad son particularmente sorprendentes.
- 20
- 25

Ejemplos

- 30 En lo que sigue se recogen ejemplos de realización que explican con mayor detalle la invención descrita. Naturalmente, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

1. Descripción de los métodos de medición

- El **contenido en aminas**, es decir, el contenido total en grupos amino en los compuestos preparados, se determinó por titulación (con HClO₄ 0,1 N en ácido acético glacial, frente a cristal violeta) y siempre se indica en mmol de N/g.
- 35 Los **espectros infrarrojos** se midieron como películas no diluidas en un aparato FT-IR 1600 de Perkin Elmer dotado de una unidad de medición horizontal ATR con cristal de ZnSe; las bandas de absorción se indican en números de ondas (cm⁻¹) (ventana de medición: 4000-650 cm⁻¹).
- Los **espectros de ¹H-RMN** se midieron en un espectrómetro del tipo Bruker DPX-300 a 300,13 MHz; los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con relación a tetrametilsilano (TMS).
- 40 Los **espectros de masas** (FIMS) se midieron en un espectrómetro de masas de alta resolución del tipo Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL, inyectando 500 µl de la muestra disuelta en metanol (100 µg/ml) a una tasa de inyección de 10 µl/min y a un caudal del soporte (formiato de amonio 1 mM en metanol) de 500 µl/min directamente en el espectrómetro de masas; la detección tuvo lugar mediante ionización por electroproyección (ESI⁺).
- 45 La **viscosidad** (η) se midió a 20 °C sobre un viscosímetro de cono-placa termostatzado Rheotec RC30 (diámetro del cono 50 mm, ángulo del cono 1 °, distancia punta del cono-placa 0,05 mm, tasa de cizallamiento 10-100 s⁻¹).

2. Sustancias utilizadas:

- | | |
|------------------|--|
| EP-aducto 1: | producto de reacción a base de 116,0 PP de 1,5-diamino-2-metilpentano y 182 PP de Araldite® DY-K; equivalente de NH = 99,3 g/Eq; η = 5.830 mPa·s |
| 50 EP-aducto 2: | producto de reacción a base de 136,2 partes en peso (PP) de 1,3-bis-(aminometil)benceno y 182 PP de Araldite® DY-K; equivalente de NH = 106,1 g/Eq; η = 59.490 mPa·s |
| Gaskamine® A-229 | producto de reacción de 1,3-bis-(aminometil)benceno con acrilonitrilo; equivalente de NH |

	(MGC)	= 102 g/Eq; η = 230 mPa·s
	Gaskamine [®] 240 (MGC)	1,3-bis-(aminometil)benceno estirilizado; equivalente de NH = 103 g/Eq; η = 165 mPa·s
5	Gaskamine [®] 328 (MGC)	producto de reacción de 1,3-bis-(aminometil)benceno con epiclorhidrina; equivalente de NH = 55 g/Eq; η = 12.720 mPa·s
	Polypox [®] IH 7011 (UPPC Dow)	poliamina mod., endurecedor para sistemas EP de baja emisión; equivalente de NH = 82 g/Eq; η = 810 mPa·s
	Aradur [®] 3442 (Huntsman)	fenalcamina; equivalente de NH = 125 g/Eq; η = 10.210 mPa·s
10	Araldite [®] DY-K (Huntsman)	monoglicidiléter de cresol; PEE aprox. 182 g/Eq
	Araldite [®] GY 250 (Huntsman)	bisfenol-A-diglicidiléter; equivalente de epoxi aprox. 187,5 g/Eq
15	Araldite [®] DY-E (Huntsman)	monoglicidiléter de un alcohol C ₁₂ a C ₁₄ ; equivalente de epoxi aprox. 290 g/Eq
	Ancamine [®] K 54 (Air Products)	2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol

3. Preparación de aminas

Amina 1: N,N'-dibencil-m-xililendiamina

- 20 En un matraz redondo se disolvieron 21,2 g de benzaldehído y 13,6 g de 1,3-bis-(aminometil)benceno bajo una atmósfera de nitrógeno en suficiente isopropanol. La disolución se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se hidrogenó a una presión de hidrógeno de 80 bares, una temperatura de 80°C y un caudal de 3 ml/min en un sistema de aparatos de hidrogenación de funcionamiento continuo con un catalizador de lecho fijo de Pd/C. Para el control de la reacción, se examinó mediante espectroscopía IR si la banda de imina había
- 25 desaparecido a aprox. 1665 cm⁻¹. Después de ello, la disolución se concentró en vacío a 80°C. Se obtuvo un aceite transparente amarillento con una viscosidad de 230 mPa·s a 20 °C, un contenido en amina de 6,41 mmol de N/g y una pureza de 94,4% (determinada mediante cromatografía de gases).
FT-IR: 3024, 2910, 2810, 1604, 1494, 1452, 1108, 1028, 784, 732, 694.
¹H-RMN (CDCl₃, 300 K): δ 7,4 – 7,1 (*m*, 14 H, Ar-H), 3,77 (*s*, 8 H, CH₂), 1,70 (*s*, 2 H, NH).
- 30 FIMS: *m/z* = 317,20203 ([MH⁺]); masa teórica para C₂₂H₂₅N₂: 317,20123).

Amina 2: N-bencil-3-(N-bencil)aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

De la misma manera que se ha descrito para el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 21,2 g de benzaldehído y 17,0 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina). Se obtuvo un aceite transparente incoloro con una viscosidad de 590 mPa·s a 20 °C y un contenido en amina de 5,82 mmol de N/g.

35 Amina 3: N,N'-dibencil-2-mentilpentan-1,5-diamina

De la misma manera que se ha descrito para el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 21,2 g de benzaldehído y 11,6 g de 1,5-diamino-2-mentilpentano. Se obtuvo un aceite transparente amarillento, con una viscosidad de 420 mPa·s a 20 °C y un contenido en amina de 6,67 mmol de N/g.

4. Preparación de endurecedores

40 Ejemplos 1 a 5

- Para cada uno de los ejemplos, el endurecedor indicado en la Tabla 1 según el estado de la técnica se mezcló con la amina 1 en las cantidades indicadas (en partes en peso) mediante un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc). 1 hora después de la mezcla se determinó en cada caso la viscosidad del endurecedor obtenido. (La relación entre el número de equivalentes de NH de la amina 1 y el número de equivalentes de NH del
- 45 endurecedor según el estado de la técnica ascendió en cada caso a 0,33).

Tabla 1: Composiciones y viscosidades de los endurecedores de los Ejemplos 1 a 5 medidas a 20 °C.

Ejemplo	1	2	3	4	5
EP-Aducto 1	74,5	-	-	-	-
EP-Aducto 2	-	79,6	-	-	-
Gaskamine [®] 328	-	-	41,3	-	-
Polypox [®] IH 7011	-	-	-	61,5	-
Aradur [®] 3442	-	-	-	-	93,8
Amina 1	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6
Viscosidad sin amina 1 [mPa·s]	5.830	59.490	12.720	810	10.210
Viscosidad con amina 1 [mPa·s]	1.710	5.070	1.600	420	1.730

5. Preparación de composiciones de resina epoxídica

Ejemplos y Ejemplos Comparativos 6 a 17

- 5 Para cada uno de los ejemplos, las sustancias constitutivas indicadas en las Tablas 2 a 4 se mezclaron en las cantidades indicadas (en partes en peso) mediante un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 10 minutos después de la mezcladura se determinó en cada caso la viscosidad de las composiciones ("viscosidad (10')"). Además, en cada caso se extendió una primera película con un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio y ésta se almacenó a 23±1 °C y 50±5 % de humedad relativa (= clima normal, en lo que sigue abreviado con "NK"), o bien se endureció. Al cabo de 4 semanas se evaluó el aspecto de las películas (en las tablas designado con "aspecto (NK)"). Como "bonita" se designó una película que era transparente y presentaba una superficie brillante y no pegajosa, sin estructura. Como "estructura" se designa en este caso cualquier tipo de dibujo o patrón sobre la superficie. Además, se determinó la dureza de König (dureza del péndulo según König, medida según la norma DIN EN ISO 1522) de las películas después de 2 días ("dureza König (NK) (2 d)") o bien después de 4 días (dureza König (NK) (4 d)) o bien después de 7 días ("dureza König (NK) (7 d)") o bien después de 4 semanas ("dureza König (NK) (4 w)"). Además, se extendió en cada caso una segunda película en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio y ésta se almacenó o bien endureció inmediatamente después de la aplicación durante 7 días a 8°C y a una humedad relativa del 80% y, a continuación, durante 4 semanas en NK. 24 horas después de la aplicación, se colocó sobre la película un tapón de botella de polipropileno, por debajo del cual se dispuso una esponjita húmeda. Después de otras 24 horas, se retiraron la esponjita y el tapón y se colocaron en un nuevo lugar de la película, en donde después de 24 horas se retiraron de nuevo y se colocaron de nuevo, en total 4 veces. A continuación, se evaluó el aspecto de estas películas (en las Tablas designado con "aspecto (8°/80%)"), del mismo modo que se ha descrito para el aspecto (NK). En este caso, se indicó en cada caso también el número de marcas que eran visibles en la película debido a la esponjita húmeda y/o al tapón colocado. Si en la marca se manifestaba una coloración o turbidez, esto se indicó asimismo. En las películas endurecidas de este modo se determinó de nuevo la dureza König, en cada caso después de 7 días a 8 °C y 80 % de humedad relativa ("d. König (8°/80%) (+2d NK)") o bien de 7 días en NK ("d. König (8°/80%) (+7d NK)") o bien de 4 semanas en NK ("d. König (8°/80%) (+4w NK)"). En las primeras películas endurecidas en clima normal se determinó después de 2 meses, como medida de la fragilidad la tendencia al astillamiento (designado en las Tablas como "Tendencia-astillamiento"), al desprender virutas con una lezna mediante presión oblicua en un ángulo de aproximadamente 45° de la película. Si esto se conseguía sin un astillamiento de fragmentos de la película, la tendencia al astillamiento se valoró como "ninguna". En caso contrario, se designó con "débil", "media" o "intensa" en función de la facilidad con la que se separaban por astillamiento fragmentos de la película a la presión de la punta de la cuchilla durante el desprendimiento de una viruta.
- 35 Los resultados están indicados en las Tablas 2 a 4.

Tabla 2: Composición y propiedades del Ejemplo 6 y de los Ejemplos Comparativos 7 a 10. “n.m” representa “no mensurable”, dado que la película era pegajosa; “d. König” representa “dureza König”;

Ejemplo		6	7 (Comparativo)	8 (Comparativo)	9 (Comparativo)	10 (Comparativo)
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
Amina 1		158,2	-	-	-	-
Amina 2		-	175,3	-	-	-
Amina 3		-	-	148,2	-	-
Gaskamine® A-229		-	-	-	102,0	-
Gaskamine® 240		-	-	-	-	103,0
Ancamine® K 54		7,1	7,5	6,9	6,0	6,0
Viscosidad (10') [Pa·s]		0,34	0,95	0,33	0,62	0,68
Dureza König [s]	(2d)	27	n.m.	10	n.m.	127
	(4d)	108	n.m.	27	43	167
	(7d)	146	62	34	76	179
	(NK)	154	130	36	97	195
Aspecto (NK)		bonita	bonita	bonita	bonita	bonita
d. König [s]	(7d frío)	6	4	10	n.m.	83
	(+2d NK)	78	22	27	25	n.b.
	(8°/80%)	161	126	52	99	169
	(+7d NK)	169	150	53	127	174
Aspecto (8°/80%)		bonita	bonita	bonita	bonita	bonita
Número de marcas		3	4	4	4	1

Tabla 3: Composición y propiedades del Ejemplo 12 y de los Ejemplos Comparativos 11 y 13 a 16. “l.” representa “ligeramente”; “déb.” representa “débil”; “m. déb.” representa “muy débiles”; “d. König” representa “dureza König”; “Comp.” representa “Comparativo”

Ejemplo		11 (Comp.)	12	13 (Comp.)	14 (Comp.)	15 (Comp.)	16 (Comp.)
Araldite® GY-250		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
EP-Aducto 1		99,3	-	74,5	74,5	74,5	74,5
Endurecedor del Ejemplo 1		-	114,1	-	-	-	-
Gaskamine® A-229		-	-	25,5	-	-	-
Gaskamine® 240		-	-	-	25,8	-	-
Amina 2		-	-	-	-	43,8	-
Amina 3		-	-	-	-	-	37,1
Ancamine® K 54		6,0	6,3	6,0	6,0	6,4	6,4
Viscosidad (10') [Pa·s]		1,90	0,85	0,80	0,82	0,97	1,08

Ejemplo		11 (Comp.)	12	13 (Comp.)	14 (Comp.)	15 (Comp.)	16 (Comp.)
Dureza König [s]	(2d)	181	129	60	80	77	116
	(4d)	189	171	97	127	123	160
(NK)	(7d)	200	182	112	147	148	176
	(4w)	193	199	130	167	164	193
Aspecto (NK)		bonita	bonita	bonita	bonita	bonita	bonita
d. König [s]	(7d frío)	101	70	39	52	39	42
	(+2d NK)	174	119	81	94	90	66
(8°/80%)	(+7d NK)	192	160	115	119	147	133
	(+4w NK)	197	186	125	147	174	186
Aspecto (8°/80%) Número de marcas		l. mate 4 déb.	bonita 4 m. déb.	bonita 4 déb.	l. pegajosa 4 déb.	bonita 4 déb.	bonita 4 m. déb.
Tendencia al astillamiento		media	débil	débil	media	débil	débil

Tabla 4: Composición y propiedades de los Ejemplos 18, 20 y 22 y de los Ejemplos Comparativos 17, 19 y 21. “blanco” representa una coloración blanca de la marca; “déb.” representa “débil”; “m. déb.” representa “muy débiles”, “d. König” representa “dureza König”; “Comp.” representa “Comparativo”

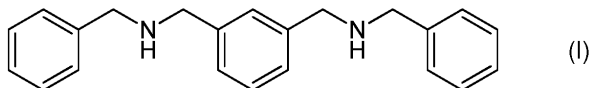
Ejemplo		17 (Comp.)	18	19 (Comp.)	20	21 (Comp.)	22
Araldite® GY-250		167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
Araldite® DY-E		31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
EP-Aducto 2		106,1	-	-	-	-	-
Endurecedor del Ejemplo 2		-	119,2	-	-	-	-
Polypox® IH 7011		-	-	82,0	-	-	-
Endurecedor del Ejemplo 4		-	-	-	101,1	-	-
Aradur® 3442		-	-	-	-	125,0	-
Endurecedor del Ejemplo 5		-	-	-	-	-	133,4
Ancamine® K 54		6,1	6,4	5,6	6,0	6,5	6,6
Viscosidad (10') [Pa·s]		6,96	2,39	0,93	0,66	2,82	1,03
Dureza König [s]	(2d)	218	195	118	122	52	71
	(4d)	223	206	108	146	120	112
(NK)	(7d)	232	216	150	192	134	132
	(4w)	231	213	153	211	151	165
Aspecto (NK)		bonita	bonita	bonita	bonita	bonita	bonita
d. König [s]	(7d frío)	139	98	46	53	70	49
	(+2d NK)	207	161	89	110	78	64
(8°/80%)	(+7d NK)	217	185	141	174	81	123
	(+4w NK)	216	206	141	191	123	144
Aspecto (8°/80%) Número de marcas		mate 4 blanco	mate 4 déb.	bonita 1	bonita 1	bonita 1 déb.	bonita 1 m. déb.
Tendencia al astillamiento		media	débil	ninguna	ninguna	Fuerte	débil

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica, que contiene

a) al menos una resina epoxídica, y

b) al menos un endurecedor, adecuado para el endurecimiento de resinas epoxídicas, que comprende la amina de la fórmula (I)



2. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, caracterizada por que el endurecedor comprende, además, al menos una poliamina que presenta al menos tres hidrógenos de la amina reactivos con respecto a grupos epóxido.

3. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 2, caracterizada por que la poliamina se elige del grupo que se compone de 1,3-pentandiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 2-butil-2-etil-1,5-pentandiamina, 1,6-hexandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,12-dodecandiamina, 1,3-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis-(aminometil)-benceno, bis-hexametilentriamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y homólogos superiores de polietilenaminas lineales tales como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades de etilenamina, dipropilenti-tri-aminamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, polioxialquilen-diaminas y polioxialquilen-tri-aminas con un peso molecular en el intervalo de 200 a 500 g/mol, poliamidoaminas, fenalcaminas, compuestos total o parcialmente alquilados en grupos amino primarios de las poliaminas mencionadas y aductos de las poliaminas mencionadas con epóxidos y resinas epoxídicas.

4. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada por que la poliamina presenta al menos un grupo amino secundario.

5. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que la relación del número de hidrógenos de amina de la amina de la fórmula (I) reactivos con respecto a grupos epóxido y el número de hidrógenos de amina de la poliamina reactivos con respecto a grupos epóxido se encuentra en el intervalo de 0,05 a 5.

6. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que la relación ponderal de la amina de la fórmula (I) y de la poliamina se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.

7. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizada por que el contenido en diluyentes no incorporables en el endurecedor asciende a menos de 25% en peso.

8. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina epoxídica es una resina líquida a base de un bisfenol.

9. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene, además, al menos un diluyente reactivo que presenta al menos un grupo epóxido.

10. Composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que es una composición bicomponente, que se compone de

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

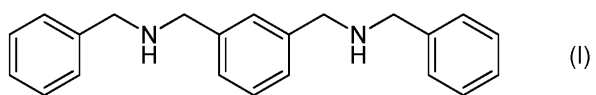
(ii) un componente de endurecedor que contiene el endurecedor.

12. Composición endurecida, obtenida a partir del endurecimiento de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Uso de una composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 1 a 10 como revestimiento.

14. Artículo, obtenido a partir del uso según la reivindicación 12.

15. Endurecedor, adecuado para el endurecimiento de resinas epoxídicas, que comprende la amina de la fórmula (I)



así como al menos una poliamina que presenta al menos tres hidrógenos de la amina reactivos con respecto a grupos epóxido.