

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 312**

51 Int. Cl.:

C07C 217/30 (2006.01)

C07C 217/32 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C09D 163/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015** **PCT/EP2015/051434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015** **WO15117846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015** **E 15702205 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** **EP 3102561**

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

30 Prioridad:

07.02.2014 EP 14154363

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 657 312 T3

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

DESCRIPCIÓN

Amina para productos de resina epoxi pobres en emisión

Campo técnico

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

Estado de la técnica

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

15 Los endurecedores para revestimientos de resina epoxi conocidos por el estado de la técnica contienen típicamente aductos de poliaminas con diepóxidos, en especial con resinas líquidas de bisfenol. Tales aductos posibilitan un endurecimiento rápido, pero son altamente viscosos, por lo cual se emplean habitualmente diluyentes en los endurecedores. Los diluyentes mejoran la elaborabilidad, reducen la fragilidad del revestimiento y mejoran la calidad de la superficie, reduciendo la aparición de efectos de enrojecimiento. Se denominan "efectos de enrojecimiento" 20 deficiencias de superficie que se presentan en el endurecimiento, como turbideces, manchas, rugosidad y pegajosidad, que son ocasionadas por formación de sales ("enrojecimiento") de aminas con dióxido de carbono (CO₂) del aire, y se presentan en especial en el caso de humedad del aire elevada y bajas temperaturas. Los diluyentes empleados habitualmente, en especial alcohol bencílico, así como glicoles y alquilfenoles, no son reactivos frente a resinas epoxi a temperatura ambiente, y por lo tanto no se incorporan en la matriz de resina en el caso de endurecimiento. No obstante, actualmente son deseables en medida creciente productos pobres en 25 emisión, que presentan un contenido reducido de sustancias liberables por medio de procesos de evaporación o difusión tras el endurecimiento. Por lo tanto, para productos de resinas epoxi pobres en emisión, los diluyentes no incorporables se pueden emplear solo en cantidad muy reducida, o no se pueden emplear en absoluto.

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

35 Además, se pueden emplear productos amínicos de monoepóxidos, en especial monoglicidiléteres, que presentan una viscosidad claramente reducida frente a aductos de amina de diepóxidos y, por lo tanto, requieren poco diluyente. Un aducto de baja viscosidad conocido se obtiene a partir de la amina alifática 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD) y cresilglicidiléter. Este posibilita revestimientos de resina epoxi pobres a exentos de diluyente, que se endurecen sensiblemente sin efectos de enrojecimiento. Sin embargo, la velocidad de endurecimiento, o bien el desarrollo de resistencia, la dureza final y la viscosidad de tales revestimientos, requieren aún mejora.

40 El documento GB 1 258 454 da a conocer la producción de endurecedores para resinas epoxi mediante la condensación de terc-butilfenilglicidiléter con 2,2,4-(2,4,4)trimetilhexametildiamina.

Descripción de la invención

45 Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición una amina de baja viscosidad y pobre en olor, que posibilite la formulación de resinas epoxi pobres en emisión, que se endurecen rápidamente también a temperaturas relativamente bajas, y en este caso forman películas de alto valor cualitativo o cuerpos de alta calidad de superficie y resistencia, y apenas se amarillean bajo influencia de la luz.

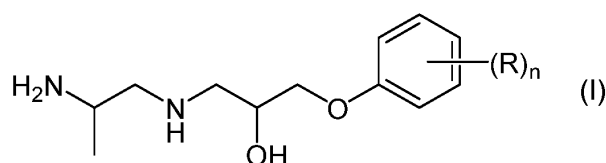
Sorprendentemente se descubrió que una amina de la fórmula (I) soluciona muy convenientemente este problema. Ésta no tiene un bajo punto de fusión, sorprendentemente presenta baja viscosidad y es pobre en olor, y es obtenible en un procedimiento sencillo a partir de sustancias convenientemente disponibles en el comercio y económicas, en pureza elevada.

50 En el caso de empleo como endurecedor, la amina de la fórmula (I) posibilita productos de resina epoxi con baja viscosidad y, por lo tanto, buena elaborabilidad, un desarrollo de resistencia rápido y una calidad superficial elevada,

también a bajas temperaturas. Tanto en clima normalizado, como también bajo condiciones húmedas-frías, a modo de ejemplo 8°C y 80 % de humedad relativa del aire, en la aplicación de superficie se producen películas claras de brillo elevado, que apenas se amarillean bajo la influencia de la luz, y están exentas de manchas, irregularidades, estructuras o dibujos. La amina de la fórmula (I) presenta un grupo amino primario con impedimento estérico, y un grupo amino secundario activado mediante el grupo hidroxilo adyacente, y es extraordinariamente compatible con resinas epoxi líquidas comerciales basadas en bisfenol A y/o F. En comparación con el empleo de productos similares, a modo de ejemplo de DETA, MPMD, TMD, 1,3-BAC o IPDA, con la amina de la fórmula (I) son obtenibles productos de resina epoxi con una menor viscosidad y/o una mayor calidad de superficie. Con la amina de la fórmula (I) son accesibles composiciones de resina epoxi, que presentan baja viscosidad también sin diluyente y sin aminas reducidas, de olor intenso, y se endurecen también a bajas temperaturas y con carga previa con agua de pulverización para dar películas altamente valiosas desde el punto de vista cualitativo, de brillo elevado, que apenas se amarillean bajo la influencia de la luz. Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Son objeto de las reivindicaciones dependientes formas de realización de la invención especialmente preferentes.

Vías para la realización de la invención

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



representando

R un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o alcoxi con 1 a 22 átomos de carbono, que contiene fracciones, en caso dado insaturadas; y

n representa 0 o 1 o 2 o 3.

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

Se denomina “grupo amino primario” un grupo NH₂, que está unido a un resto orgánico, y se denomina “grupo amino secundario” un grupo NH que está unido a dos restos orgánicos, que pueden ser también conjuntamente parte de un anillo.

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

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

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

En el presente documento, con el concepto “viscosidad” se designa la viscosidad dinámica o la viscosidad de cizallamiento que se define mediante la relación entre la tensión de corte y la tasa de cizallamiento (gradiente de velocidad), y se determina como se describe en la norma DIN EN ISO 3219.

Los restos R en la fórmula (I) pueden ser iguales o diferentes entre sí, si n representa 2 o 3.

Preferentemente, n representa 0 o 1 o 2, en especial 1. Tal amina de la fórmula (I) presenta una viscosidad especialmente reducida.

R representa preferentemente un resto alquilo o alcoxi con 1 a 18 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, fracciones insaturadas, de modo especialmente preferente representa metilo, terc-butilo, alquilo graso insaturado con 12 a 18, en especial 15 átomos de carbono, o metoxi.

R representa en especial metilo, preferentemente 2-metilo.

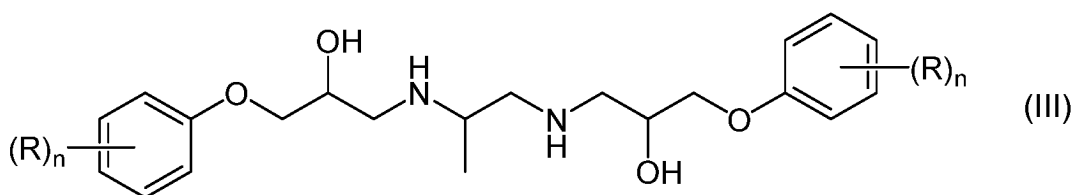
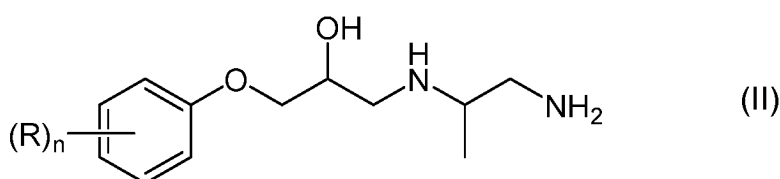
En el más preferente de los casos, n representa 1 y R representa metilo, en especial 2-metilo. Estas aminas de la fórmula (I) son accesibles de modo especialmente sencillo, y se distinguen por una viscosidad especialmente reducida y propiedades especialmente buenas como componente de productos de resina epoxi, en especial un endurecimiento rápido y una dureza final elevada.

Además, n representa preferentemente 1 y R representa terc-butilo, en especial 4-terc-butilo. Estas aminas de la fórmula (I) posibilitan muy especialmente superficies agradables. Además, n representa preferentemente 1 y R representa alquilo graso con 15 átomos de carbono, y fracciones insaturadas, en especial en posición 3. Estas aminas de la fórmula (I) presentan viscosidad especialmente reducida, y posibilitan productos de resina epoxi con propiedades más bien suaves.

La amina de la fórmula (I) es accesible preferentemente a partir de la reacción de 1,2-propilendiamina con un arilmonoglicidiléter. También se puede denominar aducto de 1,2-propilendiamina con el arilmonoglicidiléter. Como arilmonoglicidiléter son preferentes los glicidiléteres de fenol, cresol, guajacol, 4-metoxifenol, terc-butilfenol o cardanol. En este caso, se denomina cardanol un destilado de aceite de cáscaras de anacardo, que contiene como componente principal 8,11,14-pentadecatrienilfenol. Arilmonoglicidiléteres especialmente preferentes son todos los cresilglicidiléteres isómeros y cualquier mezcla de los mismos, en especial 2-cresilglicidiléter. Preferentemente se emplea un cresilglicidiléter disponible comercialmente, en especial Araldite Araldite® DY-K (von Huntsman), Polypox™ R6 (von Dow), Heloxy™ KR (von Momentive) oder Erisys® GE-10 (von CVC Spec. Chem.).

En un procedimiento de producción preferente se hace reaccionar 1,2-propilendiamina con un arilglicidiléter, de modo que por mol de arilglicidiléter esté presente al menos un mol de 1,2-propilendiamina. En una variante de producción especialmente preferente, pro mol de arilglicidiléter está presente más de un mol de 1,2-propilendiamina, y la 1,2-propilendiamina que no ha reaccionado se separa por destilación tras la reacción, preferentemente mediante destilación de película fina, o en especial de capa fina. Es preferente un procedimiento de producción con una proporción molar 1,2-propilendiamina/arilglicidiléter en el intervalo de 1,1 a 5, de modo especialmente preferente 1,5 a 4, y subsiguiente eliminación por destilación de 1,2-propilendiamina no transformada. Una amina de la fórmula (I) producida de este modo se distingue por una pureza especialmente elevada y una viscosidad relativamente reducida, y posibilita productos de resina epoxi con una elaborabilidad especialmente buena y superficies especialmente agradables. La reacción se lleva a cabo preferentemente mediante adición con dosificación lenta de arilmonoglicidiléter a 1,2-propilendiamina dispuesta, manteniéndose la temperatura de los reactivos preferentemente en el intervalo de 40 a 120°C, en especial 50 a 110°C.

El producto de reacción de esta producción puede contener, además de la amina de la fórmula (I), fracciones de otros aductos de amina, en especial de la amina de la fórmula (II) y/o de la amina de la fórmula (III). No obstante, en base a la diferente reactividad de ambos grupos amino de 1,2-propilendiamina, y del exceso de 1,2-propilendiamina frente al arilmonoglicidiléter, empleado preferentemente en la reacción, tras la eliminación destilativa de 1,2-propilendiamina excedente se obtiene típicamente amina de la fórmula (I) muy pura.



En las fórmulas (II) y (III), R y n presentan los significados ya citados.

La amina de la fórmula (I) presenta propiedades muy ventajosas. Ésta presenta baja viscosidad y tiene apenas un débil olor a amina. Su punto de fusión es suficientemente bajo para que se pueda manejar y transportar en estado líquido también a temperaturas invernales, sin que exista el peligro de cristalización. Éste dispone de un grupo amino primario con impedimento estérico y un grupo amino secundario substituido con beta-hidroxi. De este modo, éste es especialmente apropiado como endurecedor para resinas epoxi, en las que posibilita composiciones de baja viscosidad con superficies muy agradables, que también se endurecen rápidamente y sin defectos debidos al enrojecimiento para dar una dureza final más elevada, también en condiciones húmedas-frías.

Otro objeto de la invención es el empleo de al menos una amina de la fórmula (I) en un endurecedor para resinas epoxi. La amina de la fórmula (I) presenta en este caso la ventaja de ser poco volátil, pobre en olor y de viscosidad suficientemente baja para posibilitar productos de resina epoxi, elaborables de modo conveniente también sin el empleo de disolventes o diluyentes. Con una amina de la fórmula (I) son accesibles composiciones de resina epoxi de baja viscosidad con superficies muy agradables, que se endurecen rápida y completamente y sin defectos debidos al enrojecimiento, también en condiciones húmedas-frías, y apenas se amarillean bajo influencia de la luz.

La amina de la fórmula (I) se puede emplear por separado o junto con otras aminas y/o aceleradores, y en caso dado otras sustancias como endurecedor para resinas epoxi. El endurecedor contiene preferentemente la amina de la fórmula (I) en una cantidad tal que un 5 a un 100 %, preferentemente un 10 a un 90 %, de modo especialmente preferente un 15 a un 80 %, en especial un 15 a un 70 % de los hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la amina de la fórmula (I). Tal endurecedor presenta un buen equilibrio entre baja viscosidad y rápido endurecimiento, y posibilita productos de resina epoxi con superficies agradables y resistencias elevadas.

El endurecedor contiene, además de la amina de la fórmula (I), preferentemente al menos una poliamina adicional con al menos dos hidrógenos de amina activos frente a grupos epóxido. A tal efecto son apropiadas en especial las siguientes poliaminas:

- diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas primarias, en especial 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-Octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis(4-amino-3-etilciclohexil)metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, bis(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), 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 (TCD-diamina), 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano o 1,3-bis(aminometil)-benceno (MXDA);
- poliaminas que presentan grupos amino terciarios con dos grupos amino primarios alifáticos, en especial N,N'-bis(aminopropil)-piperazina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, N,N-bis(3-aminopropil)propilamina, N,N-bis(3-aminopropil)ciclohexilamina, N,N-bis(3-aminopropil)-2-etil-hexilamina, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, tris(3-aminopropil)amina, o los productos de la cianoetilación doble y la reacción subsiguiente de aminas grasas, que son derivadas de ácidos grasos naturales, como N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina o N,N-bis(3-aminopropil)sebo-alkilamina, disponible como Triameen[®] Y12D y Triameen[®] YT (de Akzo Nobel);
- poliaminas alifáticas primarias que contienen grupos éter, en especial bis(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis(3-aminopropil)politetrahidrofuranos y otras politetrahidrofurandiaminas, diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter a partir de la propoxilación y subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, disponibles en especial como Jeffamine[®] RFD-270 (de Huntsman), o polioxialquilendi- o -triaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilendi- y -trioles y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine[®] (de Huntsman), bajo el nombre polieteraminas (de BASF) o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil), en especial Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] D-4000, Jeffamine[®] T-403, Jeffamine[®] T-3000, Jeffamine[®] T-5000, Jeffamine[®] EDR-104, Jeffamine[®] EDR-148 y Jeffamine[®] EDR-176, así como aminas correspondientes de BASF o Nitroil;
- diaminas primarias con grupos amino secundarios, como, en especial, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis(hexametilen)triamina (BHMT), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA) y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (las denominadas "higher etilenepolyamine", HEPA), productos de la cianoetilación o cianobutilación múltiple, y subsiguiente hidrogenación de di- y poliaminas primarias con al menos dos grupos amino primarios, como dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N3-(3-amino-pentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina o N,N'-bis(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina;
- poliaminas con un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario, como, en especial, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-

aminometil-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, diaminas grasas, como N-coco-alkil-1,3-propanodiamina y productos de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas primarias alifáticas con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o fumárico, diésteres de ácido citracónico, acrilatos y metacrilatos, amidas de ácido acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, transformados en proporción molar 1 : 1, además de productos de la alquilación reductiva parcial de poliaminas primarias con aldehídos o cetonas, en especial productos de N-monoalquilación de las poliaminas ya mencionadas con dos grupos amino primarios, en especial de 1,6-hexanodiamina, MPMD, 1,3-BAC, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, MXDA, BHMT, DETA, TETA, TEPA, DPTA, N3-amina o N4-amina, siendo preferentes como grupo alquilo bencilo, isobutilo, hexilo y 2-etilhexilo, así como, además, poliaminas estirenizadas parcialmente, en especial Gaskamine® 240 disponible comercialmente (de Mitsubishi Gas Chemical);

- diaminas secundarias, como, en especial, productos de N,N'-dialquilación de las poliaminas ya mencionadas con dos grupos amino primarios, en especial productos de N,N'-dialquilación de 1,6-hexanodiamina, MPMD, 1,3-BAC, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, MXDA, BHMT, DETA, TETA, TEPA, DPTA, N3-amina o N4-amina, siendo preferentes como grupos alquilo 2-feniletilo, bencilo, isobutilo, hexilo o 2-etilhexilo.

Como poliamina con al menos dos hidrógenos de amina activos frente a grupos epóxido son preferentes diaminas y/o poliaminas primarias con al menos un grupo amino secundario.

Un endurecedor con al menos una diamina primaria posibilita productos de resina epoxi con viscosidad especialmente reducida y/o un desarrollo de resistencia especialmente rápido. En una forma de realización preferente, el endurecedor contiene, además de la amina de la fórmula (I), al menos una diamina primaria seleccionada a partir del grupo constituido por 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexamentilendiamina (TMD), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 1,3-bis(aminometil)benceno (MXDA), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 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 (TCD-diamina), y poliaminas que contienen grupos éter con un peso molecular medio hasta 500 g/mol. Estas poliaminas se encuentran disponibles comercialmente, y posibilitan endurecedores que están exentos de aminas, especialmente muy volátiles.

De éstas son especialmente preferentes las poliaminas que contienen grupos éter, en especial polioxiopropilendiaminas, como, en especial, Jeffamine® D-230 (de Huntsman), o aminas correspondientes de BASF o Nitroil, así como diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter a partir de la propoxilación y la subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, en especial Jeffamine® RFD-270 (de Huntsman). Las poliaminas que contienen grupos éter posibilitan revestimientos de resina epoxi con viscosidad especialmente reducida, endurecimiento rápido y tenacidad al impacto elevada. De éstas es especialmente preferente a su vez IPDA. Esta amina cicloalifática posibilita productos de resina epoxi con superficies muy agradables, que son especialmente estables a la intemperie y a productos químicos. De éstas es además especialmente preferente 1,3-BAC. Esta amina cicloalifática posibilita productos de resina epoxi con un desarrollo de resistencia especialmente rápido y una alta estabilidad a la intemperie y a productos químicos. De éstas es además especialmente preferente MXDA. Esta amina arilalifática posibilita productos de resina epoxi con un desarrollo de resistencia especialmente rápido, y superficies especialmente agradables.

Un endurecedor, que contiene, además de la amina de la fórmula (I), al menos una poliamina ulterior con al menos un grupo amino secundario, posibilita productos de resina epoxi con viscosidad muy especialmente baja y tenacidad al impacto especialmente elevada. Como poliamina con al menos un grupo amino secundario son preferentes poliaminas primarias N-monoalquiladas y N,N'-dialquiladas, y mezclas de las mismas, como se obtienen especialmente mediante alquilación reductiva de poliaminas primarias con aldehídos o cetonas e hidrógeno. En este caso, los aldehídos son preferentes frente a las cetonas. Son preferentes aquellas poliaminas en las que un 50 a un 100 %, preferentemente un 50 a un 80 %, en especial un 50 a un 65 % de los grupos amino primarios originales se presentan como grupos amino secundarios. Otras poliaminas preferentes, con al menos un grupo amino secundario, son productos de la estirenización parcial de diaminas primarias, en especial Gaskamine® 240 (de Mitsubishi Gas Chemical).

En una forma de realización preferente, además de la amina de la fórmula (I), el endurecedor contiene al menos una poliamina con al menos un grupo amino secundario seleccionado a partir del grupo constituido por 1,6-hexanodiamina N-monoalquilada, 1,6-hexanodiamina N,N'-dialquilada, 1,5-diamino-2-metilpentano N-monoalquilado, 1,5-diamino-2-metilpentano N,N'-dialquilado, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano N-monoalquilado, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano N,N'-dialquilado, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano N-monoalquilado, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano N,N'-dialquilado, 1,3-bis(aminometil)benceno N-monoalquilado, 1,3-bis(aminometil)benceno N,N'-dialquilado, BHMT N-monoalquilado, BHMT N,N'-dialquilado, DETA N-monoalquilado, DETA N,N'-dialquilado, TETA N-monoalquilado, TETA N,N'-dialquilado, TEPA N-monoalquilado, TEPA N,N'-

dialquilada, DPTA N-monoalquilada, DPTA N,N'-dialquilada, N3-amina N-monoalquilada, N3-amina N,N'-dialquilada, N4-amina N-monoalquilada y N4-amina N,N'-dialquilada, seleccionándose los grupos alquilo respectivamente a partir del grupo constituido por bencilo, 2-feniletilo, isobutilo, hexilo y 2-etilhexilo. En este caso es posible cualquier combinación entre las citadas aminas y los citados grupos alquilo. Estas poliaminas posibilitan productos de resina epoxi con viscosidad especialmente reducida, alta calidad superficial, y tenacidad al impacto especialmente elevada. De éstos son preferentes 1,3-bis(aminometil)-benceno mono- y/o dibencilado, 1,3-bis(aminometil)benceno mono- y/o di-2-etilhexilado, y 1,3-bis(aminometil)benceno estirenizado parcialmente, como, en especial, Gaskamine® 240 (de Mitsubishi Gas Chemical). Estas poliaminas arilalifáticas son especialmente compatibles con resinas epoxi habituales en el comercio, y posibilitan productos de resina epoxi con desarrollo de resistencia rápido y calidad superficial muy elevada.

Puede ser ventajoso que en el endurecedor, además de la amina de la fórmula (I), esté presente tanto al menos una diamina primaria, como también una poliamina con al menos un grupo amino secundario. Tales endurecedores posibilitan productos de resina epoxi con viscosidad especialmente reducida, desarrollo de resistencia rápido, dureza elevada y tenacidad al impacto elevada. Son especialmente preferentes combinaciones de poliaminas que contienen grupos éter con diaminas primarias N-monoalquiladas y/o N,N'-dialquiladas.

Un endurecedor muy especialmente preferente contiene, además de la amina de la fórmula (I), al menos una diamina que presenta grupos éter, y en caso dado una diamina primaria adicional. Como diamina que presenta grupos éter son preferentes Jeffamine® D-230 de Huntsman, o una correspondiente amina de BASF o Nitroil, y Jeffamine RFD-270 de Huntsman, en especial Jeffamine® D-230 de Huntsman, o una correspondiente amina de BASF o Nitroil. En este caso, preferentemente

un 10 a un 90 %, de modo especialmente preferente un 15 a un 80 %, en especial un 15 a un 70 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la amina de la fórmula (I), y

un 10 a un 60 %, de modo especialmente preferente un 10 a un 50 %, en especial un 20 a un 50 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la diamina que presenta grupos éter.

Tal endurecedor presenta preferentemente un contenido en amina de la fórmula (I) de al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 10 % en peso, en especial al menos un 20 % en peso. Tal endurecedor presenta preferentemente un contenido en amina de la fórmula (I) de menos de un 90 % en peso, preferentemente menos de un 85 % en peso, en especial menos de un 80 % en peso.

Otro endurecedor muy especialmente preferente contiene, además de la amina de la fórmula (I), al menos una diamina que presenta grupos éter y al menos una poliamina con al menos un grupo amino secundario. En este caso, preferentemente

un 15 a un 80, en especial un 15 a un 70 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la amina de la fórmula (I),

un 15 a un 60 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la diamina que presenta grupos éter, y

un 10 a un 35 %, preferentemente un 10 a un 20 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la poliamina con al menos un grupo amino secundario.

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

El endurecedor no contiene preferentemente ninguna amina con volatilidad elevada. Preferentemente, el endurecedor está exento de 1,2-propilendiamina, o contiene solo trazas de la misma, en especial menos de un 0,1 % en peso. Además, el endurecedor está preferentemente exento de dimetilaminopropilamina y otras aminas con volatilidad relativamente elevada.

- 5 En una forma de realización preferente, el acelerador está sensiblemente exento de aminas con un peso molecular por debajo de 120 g/mol, en especial por debajo de 150 g/mol, de modo especialmente preferente por debajo de 180 g/mol. Preferentemente, el endurecedor contiene menos de un 2 % en peso, en especial menos de un 1 % en peso de aminas con un peso molecular por debajo de 120 g/mol, en especial por debajo de 150 g/mol, de modo especialmente preferente por debajo de 180 g/mol. Tal endurecedor es especialmente ventajoso desde el punto de vista toxicológico y posibilita superficies especialmente agradables en el caso de aplicación superficial.

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

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

30 El endurecedor puede contener además poliaminas aromáticas, en especial m- y p-fenilendiamina, 4,4'-, 2,4' y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), 2,4- y 2,6-toluilendiamina, mezclas de 3,5-dimetiltio-2,4- y -2,6-toluilendiamina (adquirible como Ethacure® 300 de Albermarle), mezclas de 3,5-dietil-2,4- y -2,6-toluilendiamina (DETA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propilen-bis(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis(4-aminobenzoato), óxido de politetrametileno-bis(4-aminobenzoato) (obtenible como Versalink® de Air Products), 1,2-bis(2-aminofenil)etano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) o terc-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato). El endurecedor puede contener además aductos adicionales, en especial aductos de 1,2-propilendiamina con monoepóxidos alifáticos o con diepóxidos, o aductos de otras diaminas primarias con mono- o diepóxidos, así como productos de reacción de aminas y epiclorhidrina, en especial el de 1,3-bis(aminometil)benceno, disponible comercialmente como Gaskamine® 328 (de Mitsubishi Gas Chemical). El endurecedor puede contener además poliamidoaminas, que representan productos de reacción de un ácido carboxílico mono- o polivalente, o bien sus ésteres o anhídridos, en especial de un ácido graso dímero, y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática empleada en exceso estequiométrico, en especial una polialquilenamina, tales como, a modo de ejemplo, DETA o TETA, en especial las poliamidoaminas disponibles comercialmente Versamid® 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur® 223, 250 y 848 (de Huntsman), Euretek® 3607 y 530 (de Huntsman) y Beckopox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec). El endurecedor puede contener además bases de Mannich, que representan productos de reacción de una reacción de Mannich de fenoles con aldehídos, en especial formaldehído, y poliaminas. En especial son apropiadas las bases de Mannich de cardanol, también denominadas fenalcaminas, a modo de ejemplo las fenalcaminas disponibles comercialmente Cardolite® NC-541, NC-557, NC-558, NC-566, Lite 2001 y Lite 2002 (de Cardolite), Aradur® 3440, 3441, 3442 y 3460 (de Huntsman) y Beckopox® EH 614, EH 621, EH 624, EH 628 y EH 629 (de Cytec). El endurecedor puede contener además monoaminas, como hexilamina y bencilamina. El endurecedor puede contener además compuestos que presentan grupos mercapto, en especial los siguientes:

- polímeros de polisulfuro líquidos terminados en mercaptano, conocidos bajo el nombre comercial Thiokol® (de Morton Thiokol, a modo de ejemplo disponible en SPI Supplies, o en Toray Fine Chemicals), en especial los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 y LP-2; así como conocidos además bajo

el nombre comercial Thioplast[®] (de Akzo Nobel), en especial los tipos G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 y G 4;

- 5
- éteres de polioxialquilenos terminados en mercaptano, obtenibles, a modo de ejemplo, mediante reacción de polioxialquilenos y -trioles, con epiclorhidrina, o bien con un óxido de alquilenos, seguido de hidrogenosulfuro sódico;
 - compuestos terminados en mercaptano en forma de derivados de polioxialquilenos, conocidos bajo el nombre comercial Capcure[®] (de Cognis), en especial los tipos WR-8, LOF y 3-800;
- 10
- poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, a modo de ejemplo tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y di-(3-mercaptopropionato) de glicol, así como los productos de esterificación de polioxialquilenos y -trioles, trimetilolpropano etoxilado y dioles de poliéster con ácidos tiocarboxílicos, como ácido tioglicólico y ácido 2- o 3-mercaptopropiónico; y
 - otros compuestos que presentan grupos mercapto, como, en especial, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2,2'-(etilendioxo)-dietanotiol (trietilenglicol-dimercapto) y etanoditio.
- 15
- Otro objeto de la invención es una composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y el endurecedor descrito anteriormente.

20

Como resina epoxi son apropiadas resinas epoxi técnicas habituales. Éstas se obtienen de modo conocido, por ejemplo a partir de la oxidación de las correspondientes olefinas o a partir de la reacción de epiclorhidrina con los correspondientes polioles, polifenoles o aminas. Como resina epoxi son especialmente apropiadas las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, a continuación denominadas "resina líquida". Éstas presentan una temperatura de transición vítrea por debajo de 25°C. Del mismo modo son posibles como resina epoxi las denominadas resinas sólidas, que presentan una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C, y se pueden desmenuzar a 25°C para dar polvos apilables.

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

- 25
- bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, representando A acetona y F formaldehído, que sirvieron como eductos para la obtención de estos bisfenoles. En el caso de bisfenol-F también pueden estar presentes isómeros de posición, en especial derivados de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano;
 - derivados de dihidroxibenceno, como resorcina, hidroquinona y brencatequina;
- 30
- otros bisfenoles o polifenoles, como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano (bisfenol-C), bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol-B), 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 3,4-bis(4-hidroxifenil)hexano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano (bisfenol-Z), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol-TMC), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano,
- 35
- 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol-P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol-M), 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(2-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano, 1,5-dihidroxinaftalina, tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)éter y bis-(4-hidroxifenil)sulfona;
- 40
- productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas o novolacas cresólicas, también llamadas novolacas de bisfenol-F;
 - aminas aromáticas, como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina, 4,4'-metilendifenildi-(N-metil)amina, 4,4'-[1,4-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina-P)), 4,4'-[1,3-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina-M)).

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

- 45
- glicidiléteres de C₂-a C₃₀-alcoholes saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, di-, tri- o tetrafuncionales, en especial etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, polipropilenglicoles, dimetilolciclohexano, neopentilglicol, dibromo-neopentilglicol, aceite de ricino,

trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbita o glicerina, así como glicerina alcoxilada o trimetilolpropano alcoxilado;

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

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

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

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

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

- estabilizadores contra oxidación, calor, luz y radiación UV;
- sustancias ignífugas, en especial hidróxido de aluminio (ATH), dihidróxido de magnesio (MDH), trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, ácido bórico ($B(OH)_3$), borato de cinc, fosfato de cinc, borato de melamina, cianurato de melamina, polifosfato amónico, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, óxidos de difenilo polibromados o difeniléter, fosfatos, tales como, en especial, fosfato de difenilcresilo, bis(difenilfosfato) de resorcinol, oligómero de difosfato de resorcinol, difosfito de tetrafenilresorcinol, difosfato de etilendiamina o bis(difenilfosfato) de bisfenol-A, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(cloropropilo) y fosfato de tris(dicloroisopropilo), fosfato de tris[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo], tetrabromo-bisfenol-A, bis(2,3-dibromopropiléter) de bisfenol A, resinas epoxi bromadas, etilen-bis-(tetrabromoftalimida), etilen-bis(dibromonorbomandicarboximida), 1,2-bis(tribromofenoxi)etano, isocianurato de tris(2,3-dibromopropilo), tribromofenol, hexabromociclododecano, bis(hexaclorociclopentadien)ciclooctano o cloroparafinas;
- sustancias tensioactivas, en especial agentes humectantes, agentes diluyentes, agentes de ventilación y antiespumantes;
- biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico.

La composición de resina epoxi contiene preferentemente sustancias auxiliares y aditivos adicionales, en especial agentes humectantes, agentes diluyentes, antiespumantes, estabilizadores, pigmentos y catalizadores, en especial ácido salicílico o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. Preferentemente, la composición de resina epoxi no contiene, o presenta solo un contenido reducido en diluyentes no incorporables, de modo especialmente preferente menos de un 10 % en peso, en especial menos de un 5 % en peso, en el más preferente de los casos menos de un 2 % en peso.

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

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

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

Los componentes de la composición de dos componentes se almacenan respectivamente en un envase propio. Otros integrantes de la composición de resina epoxi de dos componentes pueden estar presentes como integrante del componente de resina o del componente endurecedor, siendo otros componentes reactivos frente a grupos epóxido preferentemente un integrante del componente endurecedor. Un envase apropiado para el almacenaje del componente de resina o endurecedor es especial un barril, un bidón, una bolsa, un cubo, una caja, un cartucho o un tubo. Los componentes son almacenables, es decir, antes de su aplicación se pueden almacenar durante varios meses hasta un año y más tiempo, sin que se modifiquen en sus respectivas propiedades en una medida relevante para su empleo. Para la aplicación de la composición de resina epoxi de dos componentes, el componente de resina y el componente endurecedor se mezclan entre sí poco antes de la aplicación o durante la misma. La proporción de mezcla entre ambos componentes se selecciona preferentemente de modo que los grupos del componente endurecedor reactivos frente a grupos epóxido están en una proporción apropiada respecto a los grupos epóxido del componente de resina, como se describe anteriormente. En partes en peso, la proporción de mezcla entre el componente de resina y el componente endurecedor se sitúa habitualmente en el intervalo de 1:10 a 10:1. El mezclado de ambos componentes se efectúa por medio de un procedimiento apropiado; éste se puede efectuar continua o discontinuamente. Si el mezclado se efectúa antes de la aplicación, se debe procurar que entre el mezclado de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, ya que de este modo se puede llegar a averías, como por ejemplo una degradación retardada o incompleta de la adherencia con el sustrato. El mezclado se efectúa en especial a temperatura ambiente, que se sitúa típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a 50°C, de modo preferente en aproximadamente 10 a 30°C.

Con el mezclado de ambos componentes comienza el endurecimiento mediante reacción química, como se describe anteriormente. El endurecimiento se efectúa en especial a temperatura ambiente. Éste se extiende típicamente durante algunos días a semanas, hasta que ha concluido sensiblemente bajo las condiciones dadas. La duración

depende entre otras cosas de la temperatura, la reactividad de los componentes y su estequiometría, así como de la presencia de aceleradores. Por consiguiente, otro objeto de la invención es también una composición endurecida, obtenida a partir del endurecimiento de una composición de resina epoxi como se describe en el presente documento.

- 5 La aplicación de la composición de resina epoxi se efectúa sobre al menos un sustrato, siendo especialmente apropiados los siguientes:
 - vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, ladrillos, tejas, yeso y piedras naturales, como granito o mármol;
 - metales y aleaciones, como aluminio, hierro, acero y metales no ferrosos, incluyendo metales refinados superficialmente y aleaciones, como metales galvanizados y cromados;
- 10 • cuero, materiales textiles, papel, madera, con resinas, a modo de ejemplo resinas fenólicas, de melamina o epoxi, materiales de madera enlazados, materiales compuestos de resina-material textil, y otros compuestos denominados polímeros;
- 15 • materiales sintéticos, en especial PVC duro y blando, ABS, policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, resinas epoxi, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM y EPDM, estando tratados superficialmente los materiales sintéticos, en caso dado, por medio de plasma, corona o llamas;
- materiales sintéticos reforzados con fibras, como materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFK), materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio (GFK) y compuestos de moldeo laminares (SMC);
- sustratos revestidos, como metales o aleaciones revestidos con polvo;
- pinturas y esmaltes.
- 20 En caso necesario, los sustratos se pueden tratar previamente antes de la aplicación de la composición de resina epoxi. Tales tratamientos previos comprenden en especial procedimientos de purificación físicos y/o químicos, a modo de ejemplo esmerilado, tratamiento por chorro de arena, tratamiento por chorro de bolas, cepillado y/o soplado, así como, además, tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un agente de imprimación.
- 25 La composición de resina epoxi descrita es empleable ventajosamente como material compuesto fibroso (composites), masa de colada, masa para juntas, pegamento, capa, revestimiento, pintura, esmalte, masa de sellado, capa de imprimación o imprimador. Ésta es empleable en especial como masa de colada, masa de sellado y pegamento, como por ejemplo a modo de masa de electrosellado, masa de obturación, pegamento para carrocerías, pegamento para elementos tipo sandwich, pegamento para semicoquillas, a modo de ejemplo para palas de rotor de instalaciones eólicas, pegamento para elementos de puenteado o pegamento de anclaje; así como además a modo de capa, revestimiento, pintura, esmalte, sellado, capa de imprimación e imprimador para aplicaciones de construcción e industriales, como, en especial, como recubrimiento de suelos y revestimiento de suelos para interiores, como oficinas, naves industriales, gimnasios o cámaras frigoríficas, o en exteriores para balcones, terrazas, parkings, puentes o tejados, como revestimiento protector para hormigón, cemento, metales, materiales sintéticos o madera, a modo de ejemplo para el sellado superficial de construcciones de madera, automóviles, superficies de carga, tanques, depósitos, pozos, conductos tubulares, oleoductos, máquinas o construcciones de acero, a modo de ejemplo de barcos, muelles, plataformas de costa afuera, compuertas de esclusa, centrales hidroeléctricas, construcciones fluviales, piscinas, instalaciones eólicas, puentes, chimeneas, gruas o tablestacas; así como además a modo de pintura previa, pintura adhesiva, imprimador anticorrosivo, o para la hidrofobización de superficies. Sobre la composición de resina epoxi completa o parcialmente endurecida se puede aplicar una revestimiento ulterior, una capa ulterior, o una pintura ulterior, en especial en el caso de empleo como revestimiento, capa o pintura, pudiéndose tratar en el caso de esta capa ulterior igualmente de una composición de resina epoxi, pero también de otro material, en especial de un revestimiento de poliuretano o poliurea.
- 40 La composición de resina epoxi descrita es empleable de modo especialmente ventajoso como revestimiento. En este caso se entiende por revestimiento capas de cualquier tipo aplicadas superficialmente, en especial también pinturas, esmaltes, sellados, capas de imprimación e imprimadores, como se describen anteriormente. La composición de resina epoxi descrita es empleable de modo especialmente ventajoso en productos pobres en emisión con sellos de calidad ecológicos, a modo de ejemplo según Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) y US Green Building Council (LEED).
- 45

Como revestimiento, la composición de resina epoxi se emplea ventajosamente en un procedimiento para el revestimiento, presentando éste una consistencia líquida con baja viscosidad y buenas propiedades de nivelado, y en especial como revestimiento autonivelador sobre superficies predominantemente planas, o como pintura. La composición de resina epoxi en esta aplicación, inmediatamente tras el mezclado del componente de resina y el componente endurecedor, presenta una viscosidad, medida a 20°C, en el intervalo de 300 a 3000 mPa.s, preferentemente en el intervalo de 300 a 2000 mPa.s, de modo especialmente preferente en el intervalo de 300 a 1500 mPa.s. La composición térmica se aplica dentro del tiempo de elaboración en forma superficial como película delgada con un grosor de capa típicamente de unos 50 µm a aproximadamente 5 mm sobre un sustrato, típicamente a temperatura ambiente. La aplicación se efectúa en especial mediante colada sobre el sustrato a revestir y subsiguiente distribución uniforme con ayuda, a modo de ejemplo, de una rasqueta o paleta dentada. No obstante, la aplicación se puede efectuar también con un pincel o rodillo o como aplicación de pulverización, a modo de ejemplo como revestimiento anticorrosivo sobre acero. En el endurecimiento se producen típicamente películas sentiblemente claras, brillantes y no adhesivas, de dureza elevada y fragilidad reducida, que presentan una buena adherencia con los más diversos sustratos.

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

La composición de resina epoxi descrita se distingue por propiedades ventajosas. Esta presenta baja viscosidad y es pobre en olor, y se endurece de manera rápida y sensiblemente sin efectos de enrojecimiento también en condiciones húmedas-frías, incluso con fracciones reducidas o completamente sin el empleo de diluyentes no incorporables, y en especial también sin el empleo de aminas fácilmente muy volátiles, de olor intenso. En el caso de empleo de superficie se producen películas claras, no adhesivas, de dureza elevada y calidad superficial elevada, que apenas se amarillean bajo la influencia de la luz. Con la composición de resina epoxi descrita son accesibles en especial productos de resina epoxi pobres en emisión, que cumplen las condiciones para muchos sellos de calidad ecológicos, y simultáneamente satisfacen requisitos elevados respecto a seguridad en el trabajo, propiedades de elaboración y empleo.

Ejemplos

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

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

"EEW" representa el peso equivalente de epóxido.

1. Descripción de los métodos de medida

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

La viscosidad se midió en un viscosímetro cono-placa termostatzado Rheotec RC30 (diámetro de bola 50 mm, ángulo de cono 1°, distancia vértice de cono-placa 0,05 mm, tasa de cizallamiento 10 s⁻¹).

El índice de amina se determinó mediante titración (con HClO₄ 0,1 N en ácido acético frente a violeta cristal).

El punto de fusión se determinó por medio de medida de DMTA en el intervalo de temperaturas de -50°C a 25°C, a 5 K/min y 10 Hz.

2. Substancias comerciales empleadas:

Araldite® DY-K: (de Huntsman), 2-cresilglicidiléter, EEW aprox. 183 g/eq

Araldite® DY-P: (de Huntsman), p-terc-butilfenilglicidiléter, EEW aprox. 225 g/eq

Cardolite® LITE (de Cardolite), glicidiléter de cardanol, EEW aprox. 415

2513HP: g/eq

Araldite® GY (de Huntsman), diglicidiléter de bisfenol-A, EEW aprox. 187,5 g/eq
250:

Araldite® DY-E: (de Huntsman), monoglicidiléter de C₁₂- a C₁₄-alcoholes, EEW aprox. 290 g/eq

Ancamine® K (de Air Products), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol
54:

Dytek® A: (de Invista), 1,5-diamino-2-metilpentano, AHEW 29,0 g/eq

MXDA: (de Mitsubishi Gas Chemical), 1,3-bis(aminometil)benceno

Gaskamine® (de Mitsubishi Gas Chemical), 1,3-bis(aminometil)benceno estirenizado, AHEW aprox. 103 g/eq
240:

Jeffamine® D- (de Huntsman), polioxipropilendiamina con peso molecular medio aprox., 240 g/mol, AHEW 60
230: g/eq

Jeffamine® (de Huntsman), diamina cicloalifática que contiene grupos éter a partir de la propoxilación y
RFD-270: subsiguiente aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, peso molecular medio aprox. 270 g/mol, AHEW 67 g/eq

Vestamin® (de Edeik), 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, AHEW 39,6 g/eq
TMD:

1,3-BAC: (de Mitsubishi Gas Chemical), 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, AHEW 35,5 g/eq

3. Producción de aminas:

Amina A-1: 1-((2-aminopropil)amino)-3-(2-metilfenoxi)propan-2-ol

- 5 Se dispusieron 4,15 kg (56 moles) de 1,2-propilendiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 70°C y se mezclaron lentamente bajo agitación conveniente con 2,93 kg (16 moles) de Araldite® DY-K, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción mediante enfriamiento entre 70 y 80°C. La mezcla de reacción se dejó durante 1 hora a 80°C, a continuación se enfrió y se eliminaron los componentes volátiles por medio del evaporador de capa fina (0,5-1 mbar, temperatura de camisa 115 °C). Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad a 20°C de 3,3 Pa.s, un índice de amina de 478,7 mg de KOH/g, una pureza de un 91,5% (determinada por medio de cromatografía de gases, un 8,5% de 1,3-bis(2-metilfenoxi)propan-2-ol a partir de Araldite® DY-K), un punto de fusión de -25 °C y un AHEW teórico de aprox. 85,7 g/eq.
- 10

FT-IR: 3025, 2955, 2918, 1601, 1590, 1494, 1456, 1377, 1307, 1288, 1242, 1191, 1120, 1050, 1035, 926, 837, 748, 713.

Amina A-2: 1-((2-aminopropil)amino)-3-(4-terc-butilfenoxi)propan-2-ol

- 15 Se dispusieron 77,4 g (1,04 moles) de 1,2-propilendiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 70°C, y se mezclaron lentamente bajo agitación conveniente con 67,5 g (0,3 moles) de Araldite® DY-P. La mezcla de reacción se dejó durante 2 horas a 80°C. A continuación se eliminaron los componentes volátiles en el evaporador rotatorio a 65°C y 1 mbar durante 3 horas. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 105 Pa.s, un índice de amina de 374,9 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 99,7 g/eq.

- 20 Amina A-3:

Como se describió para la amina A-2 se hicieron reaccionar 51,9 g (0,7 moles) de 1,2-propilendiamina con 83,0 g (0,2 moles) de Cardolite® LITE 2513HP. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 1,93 Pa·s, un índice de amina de 204,3 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 163,0 g/eq.

Amina A-4: (comparativa)

- 5 Como se describió para la amina A-1 se hicieron reaccionar 4,65 kg (40 moles) de Dytek® A con 1,83 kg (10 moles) de Araldite® DY-K, ascendiendo la temperatura de camisa del evaporador de capa fina a 160 °C. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad a 20°C de 6,5 Pa·s, un índice de amina de 367,1 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 99,7 g/eq.

Amina A-5: (comparativa)

- 10 Como se describió para la amina A-2 se hicieron reaccionar 96,2 g (1,6 moles) de etilendiamina con 73,2 g (0,4 moles) de Araldite® DY-K. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 8,26 Pa·s, un índice de amina de 484,9 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 81,0 g/eq.

En el caso de las aminas A-1 a A-3 se trata de aminas de la fórmula (I); las aminas A-4 y A-5 sirven como comparación.

- 15 4. Producción de aminas alquiladas

MXDA bencilada:

- 20 En un matraz esférico se disolvieron 17,0 g (0,16 moles) de benzaldehído y 13,6 g (0,10 moles) de MXDA bajo atmósfera de nitrógeno en suficiente isopropanol. La disolución se agitó durante 30 minutos a 23°C, y a continuación se hidrogenó a una presión de hidrógeno de 80 bar, una temperatura de 80°C y un flujo de 3 ml/min en una instalación de hidrogenación de funcionamiento continuo, con catalizador de lecho fijo de Pd/C. Para el control de la reacción se verificó por medio de espectroscopía IR si la banda de imina en aproximadamente 1665 cm⁻¹ había desaparecido. Después se concentró por evaporación la disolución en vacío a 80°C. Se obtuvo un aceite claro, amarillento, con una viscosidad de 0,1 Pa·s a 20°C, un índice de amina de 416,8 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 115,5 g/eq.

- 25 MXDA etilhexilada:

Del mismo modo que para la MXDA bencilada se hicieron reaccionar 25,6 g (0,20 moles) de 2-etilhexanal y 13,6 g (0,10 moles) de MXDA. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento, con una viscosidad de 140 mPa·s a 20 °C, un índice de amina de 308,6 mg de KOH/g y un AHEW teórico de aprox. 180,3 g/eq.

5. Producción de endurecedores y composiciones de resina epoxi

- 30 Para cada ejemplo se mezclaron y se almacenaron bajo exclusión de aire las sustancias constitutivas indicadas en las tablas 1 a 4 en las cantidades indicadas (en partes en peso) de componente endurecedor por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.).

Del mismo modo se elaboraron y almacenaron las sustancias constitutivas del componente resínico indicadas en las tablas 1 a 4.

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

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

- 40 Se extendió una primera película en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y ésta se almacenó a 23±1°C y en un 50±5 % de humedad relativa (= clima normalizado, a continuación abreviado con "NK"), o bien se endureció. En esta película se determinó la dureza según König (dureza pendular según König, medida según la norma DIN EN ISO 1522) después de 2 días ("dureza según König (NK) (2d)"), después de 4 días ("dureza según König (NK) (4d)"), después de 7 días ("dureza según König (7d NK)"), y después de 14 días ("dureza según König (NK) (14d)"). Después de 14 días se valoró el aspecto de la película (en la tabla denominado "aspecto (NK)"). En este caso, se consideró "agradable" una película que era clara y presentaba una superficie brillante y no pegajosa
- 45 sin estructura. En este caso, se denomina "estructura" cualquier tipo de dibujo o diseño sobre la superficie.

Se extendió una segunda película en un grosor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio, y ésta se almacenó directamente tras la aplicación durante 7 días a 8°C y en un 80 % de humedad relativa, y a continuación durante 3 semanas en NK, o bien se endureció. 24 horas tras la aplicación se colocó un tapón de botella de polipropileno sobre la película, bajo el cual se había ubicado una esponja húmeda. Después de 24 horas se retiró la esponja y el tapón, y se colocó en un nuevo punto de la película, donde se retiró de nuevo y se ubicó de nuevo después de 24 horas, en total 4 veces. A continuación se valoró el aspecto de esta película (en las tablas denominado "aspecto (8°/80%)"), del mismo modo que se describe para el aspecto (NK). En este caso se indicó respectivamente también el número de marcas que eran visibles a través de la esponja húmeda y/o el tapón superpuesto. En las películas endurecidas de este modo se determinó de nuevo la dureza según König, respectivamente después de 7 días a 8 °C y en un 80 % de humedad relativa ("dureza según König (7d 8°/80 %)"), después tras otros 2 días en NK ("dureza según König (+2d NK)"), 7 días en NK ("dureza según König (+7d NK)"), y después de 14 días en NK ("dureza según König (+14d NK)").

Los resultados se indican en las tablas 1 a 4.

En el caso de las composiciones de resina epoxi *EZ-1* a *EZ-16* se trata de ejemplos según la invención. En el caso de las composiciones de resina epoxi *Ref-1* a *Ref-9* se trata de ejemplos comparativos.

Tabla 1: composición y propiedades de **EZ-1** a **EZ-4** y **Ref-1** a **Ref-3**. "n.m." representa "no mensurable". "n.d." representa "no determinado".

Ejemplo		<i>EZ-1</i>	<i>EZ-2</i>	<i>EZ-3</i>	<i>EZ-4</i>	<i>Ref-1</i>	<i>Ref-2</i>	<i>Ref-3</i>
Comp. resínico:								
	Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
	Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Comp. endurecedor.:								
	Amina	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-4	A-5
		85,7	85,7	99,7	163,0	99,7	99,7	81,0
	Ancamine® K 54	-	2,8	2,9	2,9	-	2,9	2,8
	Viscosidad (10') [Pa·s]	2,19	2,24	6,05	1,81	3,49	3,63	8,51
Dureza según König [s]	(1d NK)	105	137	119	n.m.	64	101	151
	(2d NK)	165	186	175	9	98	139	176
	(4d NK)	199	210	204	18	125	166	195
	(7d NK)	214	221	220	27	148	182	200
	(14d NK)	218	220	221	38	171	180	204
Aspecto (NK)		agradable	agradable	agradable	agradable	agradable	agradable	lechoso
Dureza según König [s]	(7d 8°/80%)	59	81	83	n.m.	35	52	87
	(+2d NK)	175	183	181	n.m.	88	126	172
	(+7d NK)	206	198	221	n.m.	125	168	196
	(+14d NK)	205	203	220	n.m.	151	175	198
Aspecto (8°/80%) Número de marcas		agradable 1	agradable 1	agradable 2	adhesivo n.d.	agradable 1	agradable 1	lechoso 3

Tabla 2: composición y propiedades de **EZ-5 a EZ-11**. "l." Representa "ligero"

Ejemplo		EZ-5	EZ-6	EZ-7	EZ-8	EZ-9	EZ-10	EZ-11
Comp. resínico:								
	Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
	Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Comp. endurecedor.:								
	Amina	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
		51,4	34,3	42,9	42,9	42,9	42,9	59,8
	Jeffamine® D-230	24,0	24,0	-	18,0	21,0	21,0	24,0
	Jeffamine® RFD-270	-	-	20,1	-	-	-	-
	Gaskamine® 240	-	20,6	-	-	-	-	-
	MXDA etilhexilada	-	-	36,0	-	-	-	-
	MXDA bencilada	-	-	-	23,1	-	-	-
	1,3-BAC	-	-	-	-	5,3	-	-
	Vestamin®TMD	-	-	-	-	-	5,9	-
	Ancamine® K 54	2,7	2,8	3,0	2,8	2,7	2,7	2,8
Viscosidad (10') [Pa·s]		1.07	0,79	0,56	0,91	0,97	0,94	1,73
Dureza según König [s]	(1d NK)	74	75	33	74	84	46	60
	(2d NK)	160	148	81	153	122	104	143
	(4d NK)	185	186	110	190	170	181	198
	(7d NK)	206	200	133	203	171	206	219
	(14d NK)	207	218	143	213	179	214	218
Aspecto (NK)		agradable	agradable	agradable	agradable	l. Struktur	agradable	agradable
Dureza según König [s]	(7d 8°/80%)	50	47	25	47	33	24	53
	(+2d NK)	151	160	77	167	104	81	165
	(+7d NK)	165	206	111	203	151	116	193
	(+14d NK)	168	205	115	204	153	121	198
Aspecto (8°/80%) Número de marcas		agradable 1	agradable 1	agradable ninguno	agradable 1	agradable 2	agradable 2	agradable 2

Tabla 3: composición y propiedades de **Ref-4 a Ref-9**. "l." representa "ligero"

Ejemplo		Ref-4	Ref-5	Ref-6	Ref-7	Ref-8	Ref-9
Comp. resínico:							
	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
Comp. endurecedor.:							
	Amina	A-4	A-4	A-4	A-5	A-5	A-5
		59,8	39,9	49,9	48,6	32,4	40,5
	Jeffamine® D-230	24,0	24,0	21,0	24,0	24,0	21,0

Ejemplo		Ref-4	Ref-5	Ref-6	Ref-7	Ref-8	Ref-9
Comp. resínico:							
Gaskamine® 240		-	20,6	-	-	20,6	-
	1,3-BAC	-	-	5,3	-	-	5,3
Ancamine® K 54		2,8	2,8	2,7	2,7	2,8	2,7
Viscosidad (10') [Pa·s]		1,21	0,93	1,13	2,13	0,97	1,24
Dureza según König [s]	(1d NK)	50	42	75	89	63	108
	(2d NK)	112	102	148	141	123	158
	(4d NK)	155	155	186	181	166	190
	(7d NK)	183	173	195	191	183	202
	(14d NK)	200	192	203	204	197	213
Aspecto (NK)		agradable	agradable	agradable	l. lechoso	agradable	agradable
Dureza según König [s]	(7d 8°/80%)	35	25	26	47	32	29
	(+2d NK)	132	111	46	151	109	91
	(+7d NK)	175	169	77	182	160	119
	(+14d NK)	188	176	79	185	164	122
Aspecto (8°/80%)		agradable	agradable	l. adhesivo	l. lechoso	agradable	agradable
Número de marcas		1	1	2	1	1	2

Tabla 4: composición y propiedades de **EZ-12** a **EZ-16**.¹ disuelto en las aminas mezcladas previamente

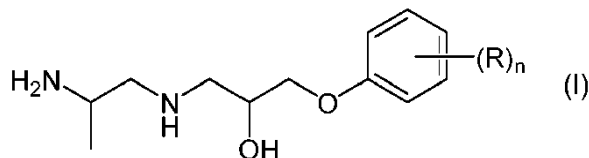
Ejemplo		EZ-12	EZ-13	EZ-14	EZ-15	EZ-16
Comp. resínico:						
	Araldite® GY-250	167,2	167,2	167,2	167,2	167,2
	Araldite® DY-E	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
Comp. endurecedor.:						
Amina		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		79,5	89,9	47,7	54,0	31,8
	Jeffamine® D-230	-	-	24,0	24,0	24,0
	Gaskamine® 240	-	-	-	-	20,6
	Ácido salicílico ¹	1,6	4,8	1,0	2,9	1,6
	Ancamine® K 54	0,8	1,9	0,7	1,2	0,8
Viscosidad (10') [Pa·s]		2,86	11,10	1,16	2,40	0,92
Dureza según König [s]	(1d NK)	115	83	56	45	43
	(2d NK)	171	150	146	126	111
	(4d NK)	200	185	188	178	169
	(7d NK)	219	197	209	197	189
	(14d NK)	219	217	211	213	201
Aspecto (NK)		agradable	agradable	agradable	agradable	agradable
Dureza según König [s]	(7d 8°/80%)	68	59	42	36	36
	(+2d NK)	175	171	161	148	148

ES 2 657 312 T3

Ejemplo			<i>EZ-12</i>	<i>EZ-13</i>	<i>EZ-14</i>	<i>EZ-15</i>	<i>EZ-16</i>
Comp. resínico:							
		(+7d NK)	219	199	185	192	175
		(+14d NK)	216	218	203	207	188
Aspecto (8°/80%)			agradable	agradable	agradable	agradable	agradable
Número de marcas			1	1	1	ninguno	1

REIVINDICACIONES

1.- Amina de la fórmula (I)



representando

5 R un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o alcoxi con 1 a 22 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, fracciones insaturadas; y

n representa 0 o 1 o 2 o 3.

2.- Amina según la reivindicación 1, caracterizada por que n representa 1.

3.- Amina según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que R representa metilo.

10 4.- Procedimiento para la producción de una amina según una de las reivindicaciones 1 a 3 mediante reacción de 1,2-propilendiamina con un arilglicidiléter en proporción molar 1,2-propilendiamina/arilglicidiléter en el intervalo de 1,1 a 5, y subsiguiente eliminación por destilación de 1,2-propilendiamina no transformada.

5.- Empleo de al menos una amina según una de las reivindicaciones 1 a 3 en un endurecedor para resinas epoxi.

15 6.- Empleo según la reivindicación 5, caracterizado por que el endurecedor contiene una amina de la fórmula (I) en una cantidad tal que un 5 a un 100 % de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido en el endurecedor proceden de la amina de la fórmula (I).

7.- Empleo según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que el endurecedor contiene, además de la amina de la fórmula (I), al menos una poliamina adicional con al menos dos hidrógenos de amina activos frente a grupos epóxido.

20 8.- Empleo según la reivindicación 7, caracterizado por que la poliamina adicional es una diamina primaria seleccionada a partir del grupo constituido por 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexamentilendiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2,2,1]heptano, 3(4), 8(9)-bis(aminometil)tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, y poliaminas que contienen grupos éter con un peso molecular medio hasta 500 g/mol.

30 9.- Empleo según la reivindicación 7, caracterizado por que la poliamina adicional es una poliamina con al menos un grupo amino secundario seleccionado a partir del grupo constituido por 1,6-hexanodiamina N-monoalquilada, 1,6-hexanodiamina N,N'-dialquilada, 1,5-diamino-2-metilpentano N-monoalquilado, 1,5-diamino-2-metilpentano N,N'-dialquilado, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano N-monoalquilado, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano N,N'-dialquilado, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano N-monoalquilado, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano N,N'-dialquilado, 1,3-bis(aminometil)benceno N-monoalquilado, 1,3-bis(aminometil)benceno N,N'-dialquilado, BHMT N-monoalquilado, BHMT N,N'-dialquilado, DETA N-monoalquilada, DETA N,N'-dialquilada, TETA N-monoalquilada, TETA N,N'-dialquilada, TEPA N-monoalquilada, TEPA N,N'-dialquilada, DPTA N-monoalquilada, DPTA N,N'-dialquilada, N3-amina N-monoalquilada, N3-amina N,N'-dialquilada, N4-amina N-monoalquilada y N4-amina N,N'-dialquilada, seleccionándose los grupos alquilo respectivamente a partir del grupo constituido por bencilo, 2-feniletilo, isobutilo, hexilo y 2-etilhexilo.

10.- Empleo según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la poliamina adicional es una diamina que presenta grupos éter.

40 11.- Empleo según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que el endurecedor presenta un contenido en diluyentes no incorporables de menos de un 25 % en peso.

12.- Composición de resina epoxi que contiene al menos una resina epoxi y un endurecedor, como se describe en una de las reivindicaciones 5 a 11.

13.- Composición de resina epoxi según la reivindicación 12, caracterizada por que es una composición de dos componentes, constituida por

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

(ii) un componente endurecedor que contiene el endurecedor.

5 14.- Composición endurecida obtenida a partir del endurecimiento de una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 12 o 13.

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