

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 521**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009** **E 09009826 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 2157112**

54 Título: **Polialquileno poliaminas alquiladas y sus usos**

30 Prioridad:

**06.08.2008 US 186826**

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

**14.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VEDAGE, GAMINI ANANDA;  
WILLIAMS, RENÉ EDOUARD RAYMOND;  
LUCAS, PETER ANDREW y  
DUBOWIK, DAVID ALAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 672 521 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**

Polialquileno poliaminas alquiladas y sus usos

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere, en general, a compuestos de polialquileno poliamina alquilada, composiciones de agente de curado y resina aminoepoxídica derivadas de dichos compuestos y artículos producidos a partir de dichos compuestos y/o composiciones como se define en las presentes reivindicaciones.

10 Los usos de las resinas epoxídicas que se curan, se endurecen y/o se reticularan con agentes de curado con base amínica son conocidos. Estos materiales aminoepoxídicos se usan extensamente en aplicaciones que varían desde recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos, a productos de construcción para hormigón, sustratos cementosos o cerámicos, con frecuencia referidos como aplicaciones de ingeniería civil tales como formulaciones para revestimiento para suelos de hormigón.

15 Cuando se curan las resinas epoxídicas con polialquileno poliamina neta tal como las basadas en los homólogos de etilendiamina (EDA), las mezclas tenderán a "humear" o "despedir gases". Esto describe la protonación de la amina con agua o ligera acidez presente en el aire circundante. Este fenómeno se debe a la alta presión de vapor de la amina. Muchos recubrimientos epoxídicos basados en homólogos de la EDA adolecen de los problemas referidos en la industria como enrojecimiento, carbamación, carbonatación o exudado. Estos problemas son todos debidos, al menos en parte, a la incompatibilidad del agente de curado amínico y la resina epoxídica, que produce la separación de fases y da como resultado la migración de la amina a la superficie del recubrimiento. En la superficie, la amina puede reaccionar con el CO<sub>2</sub> presente en el aire dando como resultado carbamación y si hay agua puede ocurrir una carbonatación. En la forma de carbamación o la capa grasa conocida como exudado y enrojecimiento, este defecto de la superficie limita el aspecto del recubrimiento y puede conducir también a problemas con adhesión entre recubrimientos. (Véase "Amine-blushing problems? No sweat!", Conferencia "Fall 2001 Epoxi Formulators" de la Sociedad de la Industria Plástica por Bruce Burton, pp. 17). Los problemas también tienden a empeorar cuando se aplican recubrimientos y se curan a baja temperatura, puesto que esto exacerba la incompatibilidad entre la amina y la resina epoxídica. Además, el tiempo de fraguado del recubrimiento se prolonga comparado con las condiciones ambientales, que deja un mayor tiempo para que migren los componentes amínicos a la superficie del recubrimiento. En el caso de un recubrimiento claro puede aplicarse un tiempo de maduración para conseguir un recubrimiento con alto brillo y transparencia. El tiempo de maduración o tiempo de incubación o tiempo de inducción se define como el tiempo entre la mezcla de la resina epoxídica con la amina y la aplicación del producto sobre el sustrato fijado como objetivo. También podía definirse como el tiempo requerido para que la mezcla llegue a ser clara.

35 Hay numerosas composiciones de agente de curado con base amínica y resina aminoepoxídica que se emplean en la industria de los recubrimientos aminoepoxídicos; sin embargo, ninguno de estos productos conocidos aborda completamente las necesidades o resuelve los problemas indicados anteriormente. De acuerdo con esto, es a este fin al que se refiere la presente invención.

**Breve resumen de la invención**

40 La presente invención describe composiciones de agente de curado y métodos para preparar dichas composiciones. Estas composiciones de agente de curado pueden usarse para curar, endurecer y/o reticular una resina epoxídica. La presente invención comprende composiciones de agente de curado que comprenden al menos una polialquileno poliamina alquilada como se define en las presentes reivindicaciones, que comprende en una realización el producto de reacción de la aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno. En otra realización, al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de reacción de un haluro de alquilo con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno.

50 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de:

(i) al menos una polialquileno poliamina alquilada como se define en las presentes reivindicaciones, por ejemplo, el producto de reacción de la aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno y

55 (ii) al menos una amina multifuncional que tiene tres o más hidrógenos amínicos activos como se define en las presentes reivindicaciones.

En general, las composiciones de agente de curado de la presente invención presentan un peso equivalente de hidrógeno amínico (AHEW, por sus siglas en inglés) basado en 100 % sólidos de aproximadamente 30 a aproximadamente 500.

5 Como otro aspecto según la presente invención, una composición de resina aminoepoxídica comprende el producto de reacción de:

A) una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de:

10 (i) al menos una polialquileno poliamina alquilada como se define en las presentes reivindicaciones, por ejemplo, el producto de reacción de la aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno, teniendo la polialquileno poliamina alquilada al menos un grupo alquilo y al menos tres hidrógenos amínicos activos como se define en las presentes reivindicaciones y

(ii) al menos una amina multifuncional que tiene 3 o más hidrógenos amínicos activos y

15 B) una composición de resina epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional como se define en las presentes reivindicaciones.

En una realización particular de cada uno de los aspectos anteriores, la polialquileno poliamina alquilada es polietileno poliamina alquilada. Un ejemplo de esta realización es trietilenotetramina alquilada.

20 En otra realización particular de los aspectos anteriores, al menos un componente de polialquileno poliamina alquilada comprende al menos un 10 % en peso de polialquileno poliaminas dialquiladas.

25 Los artículos de fabricación producidos a partir de composiciones de resinas aminoepoxídicas descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, adhesivos, recubrimientos, imprimaciones, selladores, compuestos de curado, productos de construcción, productos para revestimiento de suelos y productos de materiales compuestos. Además, dichos recubrimientos, imprimaciones, selladores o compuestos de curado pueden aplicarse a metal o sustratos cementosos.

30 Cuando se alquila la polialquileno poliamina, en particular las polietileno poliaminas, el producto resultante presenta una mejor compatibilidad con resina epoxídica, en particular con las resinas epoxídicas más comunes basadas en bisfenol A o bisfenol F, así como resinas poliepoxídicas de novolaca. La mezcla de agente de curado y resina epoxídica con frecuencia no requiere "tiempo de maduración" para obtener productos de contacto con alto brillo y transparencia. También puede reducirse o eliminarse el humeado o la despedida de gases. Además, los productos de reacción después de alquilación reductora presentan una menor viscosidad que permite la alquilación hasta un punto en que no hay amina libre en el producto final. La eliminación de la amina libre ayuda a reducir la carbamación de la película producida por la reacción de la amina primaria en presencia de agua y dióxido de carbono. La disminución/ausencia de humeado o despedida de gases; la compatibilidad mejorada con la resina epoxídica; la tendencia menor a carbamato; la necesidad reducida de un tiempo de inducción y el bajo nivel de amina no reaccionada, libre, en el producto final dan como resultado propiedades mejoradas de manipulación.

### Definiciones

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

AHEW – peso equivalente de hidrógeno amínico

Am3 -- N-3-aminopropil-etilendiamina

Am4 -- N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina

45 Am5 -- N,N,N'-tris(3-aminopropil)etilendiamina

APAPA - Polialquileno poliamina alquilada

AB – alcohol bencílico

DETA - dietilenotriamina, AHEW=21

DGEBA - diglicidil éter de bisfenol-A, peso equivalente epoxídico 182-192

DER™ 331 – DGEBA líquido, comercialmente disponible en DOW Chemicals

EDA - etilendiamina

5 PEE - peso equivalente epoxídico

Epikote® 828 (Epon 828) - resina epoxídica líquida con un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 184 -192, comercialmente disponible en Hexion

IPDA - isofofonadiamina, comercialmente disponible en Degussa AG, AHEW=43

MIBK – metil isobutil cetona

10 PEHA- pentaetilenhexamina

PCR – partes por cien de resina en peso

TEPA - tetraetilenpentamina

TETA - trietilentetramina, AHEW=25

### Descripción detallada de la invención

15 Composiciones de agente de curado amínico y resina epoxídica-amina

La presente invención describe composiciones de agente de curado y métodos para preparar estas composiciones de agente de curado. Una composición de agente de curado según la presente invención puede usarse para curar, endurecer y/o reticular una resina epoxídica. Dicha composición comprende una polialquileno poliamina alquilada que tiene al menos tres átomos de nitrógeno, por ejemplo, el producto de aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno. La realización preferida comprende una polietileno poliamina alquilada. Los términos "polialquileno poliamina" y "polietileno poliamina" se usarán de manera indistinta por toda la memoria descriptiva de una manera ejemplar para describir más la invención.

25 El grado de alquilación depende de la relación de equivalentes de aldehído/cetona a hidrógenos amínicos reactivos en la poliamina en la reacción de aminación reductora. Así, en un aspecto de la invención, la composición de agente de curado comprende un componente de polialquileno poliamina alquilada que comprende moléculas de poliamina que tienen uno o dos o tres o cuatro o más grupos alquilo o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, dicho componente de polialquileno poliamina alquilada para la presente invención comprende al menos un 10 % en peso de poliaminas que tienen al menos dos grupos alquilo, es decir, que tienen dos o más grupos alquilo. En otros aspectos de la invención, el componente de polialquileno poliamina alquilada comprende de un 10 % a un 100 % en peso, de manera deseable de un 20 % a un 90 % en peso, de poliaminas alquiladas que tienen dos o más grupos alquilo. En general, esta composición de agente de curado tiene un peso equivalente de hidrógeno amínico (AHEW) basado en 100 % sólidos de aproximadamente 30 a aproximadamente 500. En un aspecto diferente, la composición de agente de curado tiene un AHEW basado en 100 % sólidos de aproximadamente 60 a aproximadamente 400 o de aproximadamente 80 a aproximadamente 300. Además, la composición de agente de curado puede tener un AHEW basado en 100 % sólidos de aproximadamente 80 a aproximadamente 200.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de:

40 (i) al menos una polietileno poliamina alquilada como se define en las presentes reivindicaciones, por ejemplo, el producto de aminación reductora de un compuesto aldehído/cetona con una polialquileno poliamina que tiene al menos tres átomos de nitrógeno, la poliamina alquilada que tiene al menos un grupo alquilo y al menos tres hidrógenos amínicos activos y

(ii) al menos una amina multifuncional que tiene 3 o más hidrógenos amínicos activos como se define en las presentes reivindicaciones.

De nuevo, en otra realización de este aspecto de la invención, la composición de agente de curado comprende un componente de polialquileno poliamina alquilada que comprende moléculas de poliamina que tienen uno o dos o tres o cuatro o más grupos alquilo o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, dicho componente de polialquileno poliamina alquilada para la presente invención comprende al menos un 10 % en peso de poliaminas que tienen al menos dos grupos alquilo, es decir, que tienen dos o más grupos alquilo. En otros aspectos de la invención, el componente de polialquileno poliamina alquilada comprende de un 10 % a un 100 % en peso, de manera deseable de un 20 % a un 90 % en peso, de poliaminas alquiladas que tienen dos o más grupos alquilo. La composición de agente de curado en este aspecto de la presente invención puede tener un AHEW basado en 100 % sólidos de aproximadamente 30 a aproximadamente 500. Además, dicha composición de agente de curado puede tener un AHEW basado en 100 % sólidos en el intervalo de aproximadamente 55 a aproximadamente 450, de aproximadamente 60 a aproximadamente 400, de aproximadamente 70 a aproximadamente 350, de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 o de aproximadamente 90 a aproximadamente 250. En un aspecto diferente, la composición de agente de curado tiene un AHEW basado en 100 % sólidos de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.

Si la amina multifuncional es diferente de la polialquileno poliamina alquilada, el AHEW puede calcularse basándose en su estructura química o con frecuencia es proporcionado por el proveedor de la amina en el caso de una mezcla. El AHEW para el compuesto de polialquileno poliamina alquilada, AHEW<sub>B</sub>, se determina usando la siguiente fórmula, asumiendo que la polialquileno poliamina es el producto de aminación reductora de x moles de aldehído/cetona, por ejemplo, con 1 mol de un compuesto de polialquileno poliamina, PAPA (el compuesto de polialquileno poliamina y el aldehído/cetona se analizan con mayor detalle a continuación):

$$\text{AHEW}_B = \frac{\text{PM}_{\text{PAPA}} + x \cdot (\text{PM}_{\text{Ald/Cet}} - 16)}{f - x} ;$$

25

en donde:

PM<sub>PAPA</sub> es el peso molecular promedio de la polialquileno poliamina;

PM<sub>Ald/Cet</sub> es el peso molecular del aldehído/cetona;

30 *f* es la funcionalidad hidrógeno amínico promedio de la polialquileno poliamina y

PM<sub>APAPA</sub> es el peso molecular promedio de la polialquileno poliamina alquilada y puede calcularse como sigue:

$$\text{PM}_{\text{APAPA}} = \text{PM}_{\text{PAPA}} + x \cdot (\text{PM}_{\text{Ald/Cet}} - 16).$$

35 En cada uno de los aspectos anteriores de la invención, la composición de agente de curado comprende un componente de poliamina alquilada que comprende moléculas de poliamina que tienen uno o dos o tres o cuatro o más grupos alquilo o cualquier combinación de los mismos. Dicho componente de poliamina alquilada para la presente invención comprende al menos un 10 % en peso de poliaminas que tienen dos o más grupos alquilo, preferiblemente de un 10 % a un 100 % en peso, especialmente de un 20 % a un 90 % en peso, de poliaminas que tienen dos o más grupos alquilo.

40

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

45

Pueden producirse composiciones de agente de curado de la presente invención con varias relaciones de agentes reaccionantes de compuesto aldehído/cetona al compuesto de polialquileno poliamina.

5 Según la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición de agente de curado. Este método comprende usar la composición de polialquileno poliamina alquilada como agente de curado o formularla con otras aminas alquiladas o aminas no alquiladas, catalizadores, aceleradores, diluyentes no reactivos, disolventes y otros aditivos necesarios para conseguir las propiedades requeridas de la composición final de agente de curado.

10 Las composiciones de agente de curado descritas en la presente memoria pueden mantener uniformidad de una sola fase durante periodos de tiempo prolongados, que pueden requerirse para almacenamiento del producto y su posterior uso en la aplicación deseada. Adicionalmente, si estas composiciones están sustancialmente exentas de disolventes, pueden no tener sustancialmente COV, que puede ser beneficioso para problemas medioambientales, de salud y de seguridad, como apreciarán los expertos en la materia.

15 Las composiciones de agente de curado también pueden modificarse además con epóxidos monofuncionales, tales como, por ejemplo, fenil glicidil éter, o-cresil glicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, n-butil glicidil éter y otros glicidil éteres o ésteres similares. Además, las composiciones de agente de curado descritas en la presente memoria pueden mezclarse con otros agentes de curado comercialmente disponibles. Dichos agentes de curado comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, agentes de curado a base de disolventes, sin disolvente o con base acuosa, que pueden emplearse en una mezcla para propiedades específicas fijadas como objetivo, tales como velocidad de curado, velocidad de secado, desarrollo de dureza, transparencia y brillo.

20 La presente invención también incluye artículos de fabricación que comprenden una composición de resina aminoepoxídica como se describió anteriormente. Dichos artículos pueden incluir, pero no se limitan a, un adhesivo, un recubrimiento, una imprimación, un sellador, un compuesto de curado, un producto de construcción, un producto para revestimiento de suelos, un producto de material compuesto, material laminado, compuestos de encapsulamiento, lechadas, cargas, lechadas cementosas o revestimiento de suelos autonivelantes. Pueden usarse componentes o aditivos adicionales junto con las composiciones de la presente invención para producir artículos de fabricación. Además, dichos recubrimientos, imprimaciones, selladores, compuestos de curado o lechadas pueden aplicarse a metal o sustratos cementosos.

25 La cantidad relativa elegida para la composición de resina epoxídica frente a la de la composición de agente de curado, o endurecedor, puede variarse dependiendo de, por ejemplo, el artículo de uso final, sus propiedades deseadas, y el método de fabricación y las condiciones usadas para producir el artículo de uso final. Por ejemplo, en aplicaciones de recubrimiento usar ciertas composiciones de amina-resina epoxídica, incorporando más resina epoxídica respecto a la cantidad de la composición de agente de curado puede dar como resultado recubrimientos que tengan un tiempo de secado aumentado, pero con dureza aumentada y aspecto mejorado cuando se mide por  
30 brillo. Las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención en general presentan relaciones estequiométricas de grupos epoxi en la composición de resina epoxídica a hidrógenos amínicos en la composición de agente de curado que varían desde aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 0,7:1. Por ejemplo, dichas composiciones de amina-resina epoxídica pueden presentar relaciones estequiométricas de aproximadamente 1,5:1, aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,1:1,  
35 aproximadamente 1:1, aproximadamente 0,9:1, aproximadamente 0,8:1 o aproximadamente 0,7:1. En otro aspecto, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,3:1 a aproximadamente 0,7:1. En otro aspecto más, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 0,8:1. En otro aspecto más, la relación estequiométrica oscila de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 0,9:1.

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

#### **Polialquileno poliamina alquilada**

50 Los compuestos de polialquileno poliamina que son útiles en la producción de los compuestos de polialquileno poliamina alquilada de la presente invención incluyen trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA). Los expertos en la materia reconocerán que las polietileno poliaminas que contienen 4 o más nitrógenos están disponibles en general como mezclas complejas, la mayoría de las cuales contienen los mismos números de nitrógenos. Los subproductos en estas mezclas se denominan con frecuencia congéneres. Por

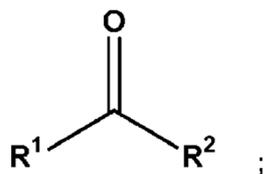
ejemplo, TETA no solo contiene TETA lineal, sino también *tris*-aminoetilamina, N,N'-*bis*-aminoetilpiperazina y 2-aminoetilaminoetilpiperazina.

5 En un aspecto de la presente invención, al menos un compuesto de polialquileno poliamina es TETA, TEPA, PEHA o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, al menos un compuesto de polialquileno poliamina es TETA.

En un aspecto de la presente invención, al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de reacción de:

(i) al menos una polialquileno poliamina consistente con las presentes reivindicaciones y

10 (ii) al menos un compuesto aldehído o cetona que tiene la fórmula:



en donde:

R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C1 a C10;

15 R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C10 o

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> junto con el átomo de carbono del resto carbonilo forman un grupo cicloalquilo C5 a C6.

A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquilo descritos en la presente memoria incluyen todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto determinado dentro de esta definición. Como un ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, el término propilo incluye *n*-propilo e *iso*-propilo, mientras que el término butilo incluye *n*-butilo, *iso*-butilo, *t*-butilo, *sec*-butilo, etcétera. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neooctilo.

Ejemplos no limitantes de grupos alquilo que pueden estar presentes en al menos un compuesto aldehído o cetona incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo y similares. Los grupos cicloalquilo incluyen ciclopentilo y ciclohexilo.

En otro aspecto de la presente invención, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C3 a C6; R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C3 a C6. En otro aspecto, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> junto con el átomo de carbono del resto carbonilo forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo, especialmente un grupo ciclohexilo.

30 En otro aspecto más, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo hexilo. En un aspecto más de la presente invención, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos metilo.

35 Los compuestos aldehído o cetona útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acetaldehído (también conocido como etanal), propanal, butanal, pentanal, 2-etilhexanal, acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, dietil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil hexil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto más de la presente invención, al menos un compuesto aldehído o cetona es acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona o una combinación de los mismos. En otro aspecto más, al menos un compuesto aldehído o cetona es acetaldehído.

En un aspecto de la presente invención, al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona C2-C11 con una polialquileno poliamina, especialmente con una polietileno poliamina.

45 Según las composiciones de agente de curado y los métodos para preparar dichas composiciones descritas en la presente memoria, la relación molar de agente reaccionante del compuesto aldehído/cetona a al menos un compuesto de polialquileno poliamina está en un intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 3,0:1. En otro aspecto, la relación molar de agente reaccionante es aproximadamente 0,9:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1,1:1, aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,5:1, aproximadamente 1,6:1, aproximadamente 1,7:1, aproximadamente 1,8:1,

aproximadamente 1,9:1 o aproximadamente 2,0:1. En otro aspecto más, la relación molar de agente reaccionante está en un intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,8:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,6:1. En un aspecto más, la relación molar de agente reaccionante del compuesto aldehído/cetona a al menos un compuesto de polialquileno poliamina está en un intervalo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,5:1. En otro aspecto más, el producto conservaría más de dos hidrógenos reactivos, para permitir una reticulación apropiada de la resina epoxídica.

Las polialquileno poliaminas alquiladas de la presente invención pueden prepararse por la aminación reductora de al menos un compuesto de polialquileno poliamina con el compuesto aldehído/cetona. Los procedimientos para la aminación reductora del aldehído/cetona son conocidos para los expertos en la materia. En general, estos procedimientos implican condensar el aldehído/cetona con la amina, reduciendo después del compuesto intermedio base de Schiff. La reducción se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador de metal en una atmósfera rica en hidrógeno a presiones por encima de la presión atmosférica. Un ejemplo no limitante de la síntesis de polialquileno poliaminas alquiladas según la presente invención se ilustra en los ejemplos 1-3 que siguen.

En otro aspecto de la presente invención, al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de reacción de un haluro de alquilo con al menos un compuesto de polialquileno poliamina. En otro aspecto de la presente invención, al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de reacción de:

(i) al menos una polialquileno poliamina consistente con las presentes reivindicaciones y

(ii) al menos un compuesto halogenado con la fórmula  $R^4 - X$ :

en donde:

X es F, Cl, Br o I y

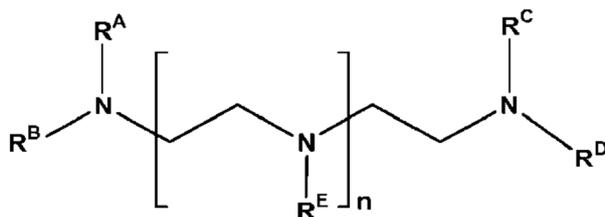
$R^4$  es un grupo alquilo C2 a C11.

En otro aspecto más,  $R^4$  es un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo hexilo. En otro aspecto más,  $R^4$  es un grupo isopropilo, un 1,3-dimetil-sec-butilo o un sec-butilo.

Los compuestos halogenados útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, 1-cloropropano, 1-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano y similares o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto más de la presente invención, al menos un compuesto halogenado es cloruro de ciclohexilo.

Las polialquileno poliaminas alquiladas de la presente invención también pueden prepararse por la reacción de al menos un compuesto de polialquileno poliamina con un haluro de alquilo. Un ejemplo no limitante de la síntesis de polialquileno poliaminas alquiladas que pueden emplearse en la presente invención se ilustra en la publicación IN166475. No se requiere un gran exceso molar de un agente reaccionante, pero puede emplearse, en la práctica de esta invención. En general, las relaciones molares de agente reaccionante de al menos un compuesto haluro de alquilo a al menos un compuesto de polialquileno poliamina están dentro de un intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 2:1. En otro aspecto, la relación molar de agente reaccionante es aproximadamente 0,9:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1,1:1, aproximadamente 1,2:1, aproximadamente 1,3:1, aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,5:1, aproximadamente 1,6:1, aproximadamente 1,7:1, aproximadamente 1,8:1 o aproximadamente 1,9:1. Sin embargo, en otro aspecto, la relación molar de agente reaccionante de al menos un haluro de alquilo a al menos un compuesto de polialquileno poliamina está en un intervalo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,5:1. Adicionalmente, los expertos en la materia en el campo de esta invención reconocerán fácilmente que pueden sustituirse otros polialquileno poliaminas y haluros de alquilo, respectivamente, en este esquema de reacción general en condiciones similares y producir compuestos de polialquileno poliamina alquilada adicionales.

Al menos un compuesto de polietileno poliamina alquilada presenta la fórmula:



en donde  $R^A$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_{16}$ ;  $R^B$ ,  $R^C$ ,  $R^D$  y  $R^E$  son independientemente  $R^A$  o un átomo de hidrógeno; n es 3, 4, 5, 6, siempre que la poliamina alquilada tenga al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos. En otro aspecto,

n en la fórmula anterior es 2, 3 o 4. En estos dos aspectos, R<sup>A</sup> puede ser preferiblemente etilo o isopropilo, especialmente ciclohexilo. En una realización deseada de estos dos aspectos n es 1 o 2.

5 En otro aspecto más de la presente invención, el compuesto de polietileno poliamina alquilada es de la fórmula anterior, en donde R<sup>A</sup> es etilo o isopropilo, especialmente ciclohexilo, R<sup>B</sup>, R<sup>C</sup>, R<sup>D</sup> y R<sup>E</sup> son átomos de hidrógeno y n es 1, 2, 3 o 4. En un aspecto más, R<sup>A</sup> y R<sup>C</sup> son etilo o isopropilo, especialmente ciclohexilo, R<sup>B</sup>, R<sup>D</sup> y R<sup>E</sup> son átomos de hidrógeno y n es 1, 2, 3 o 4. En otras realizaciones de estos aspectos, n es 1 o 2.

10 Dadas las muchas posibles posiciones en el compuesto de polialquileno poliamina donde el grupo alquilo puede reemplazar un átomo de hidrógeno, el producto que resulta de la reacción reductora de al menos un compuesto de polialquileno poliamina y compuesto aldehído/cetona o de la reacción con haluro de alquilo es necesariamente una mezcla de muchas especies diferentes, donde algunos de los grupos R<sup>B</sup>, R<sup>C</sup>, R<sup>D</sup> y R<sup>E</sup> son hidrógeno y otros son grupos alquilo. Qué grupos y cuántos de los grupos "R" se convierten de hidrógeno en grupos alquilo depende de muchos factores, estando entre estos las condiciones de reacción, la selección del catalizador, la relación de los agentes reaccionantes, la elección de agente reaccionante (compuesto haluro o compuesto aldehído/cetona, específicos) y similares. Por ejemplo, usando un compuesto aldehído como el agente reaccionante en una relación molar de agente reaccionante de aldehído al compuesto de polialquileno poliamina de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, el componente principal del producto de reacción es donde R<sup>A</sup> sea alquilo, R<sup>C</sup> sea alquilo o un átomo de hidrógeno y R<sup>B</sup>, R<sup>D</sup> y R<sup>E</sup> sean átomos de hidrógeno.

## 20 **Amina multifuncional**

Las composiciones de agente de curado según la presente invención pueden comprender al menos una amina multifuncional. Amina multifuncional, como se usa en la presente memoria, describe compuestos con funcionalidad amino y que contienen tres (3) o más hidrógenos amínicos activos como se define en las presentes reivindicaciones.

25 Ejemplos de aminas multifuncionales que están dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, una amina alifática, una amina cicloalifática, una amina aromática, un derivado de base de Mannich de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de poliamida de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de amidoamina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de aducto de amina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

50 Las aminas cicloalifáticas y aromáticas incluyen, pero no se limitan a, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, orto-toluendiamina hidrogenada, meta-toluendiamina hidrogenada, metaxililendiamina, metaxililendiamina hidrogenada (referido comercialmente como 1,3-BAC), isoformonodiamina, varios isómeros o norbornanodiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 2,4'-diaminodicyclohexilmetano, una mezcla de poli(ciclohexil-aromático)aminas con puente de metileno y similares o combinaciones de los mismos. La mezcla de las poli(ciclohexil-aromático)aminas con puente de metileno se abrevia como MBPCAA o MPCA y se describe en la patente de EE. UU. número 5,280,091, que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad. En un aspecto de la presente invención, al menos una amina multifuncional es una mezcla de poli(ciclohexil-aromático)aminas con puente de metileno (MPCA).

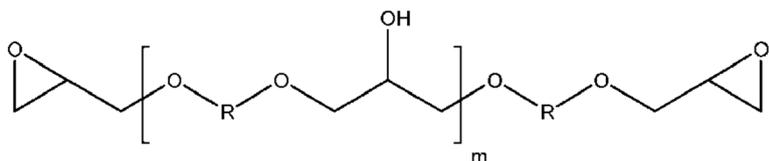
60 Los derivados de base de Mannich pueden prepararse mediante la reacción de las aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas o aminas aromáticas, descritas anteriormente, con fenol o un fenol sustituido y formaldehído. Un fenol sustituido ejemplar usado para preparar bases de Mannich con utilidad en la presente invención es el cardanol, que se obtiene de líquido de la cáscara de anacardo. Alternativamente, pueden prepararse bases de Mannich por una

reacción de intercambio de una amina multifuncional con una amina terciaria que contenga una base de Mannich, tal como *tris*-dimetilaminometilfenol (comercialmente disponible como Ancamine® K54 de Air Products and Chemicals, Inc.) o *bis*-dimetilaminometilfenol. Los derivados de poliamida pueden prepararse por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con ácido graso dímero o mezclas de un ácido graso dímero y un ácido graso. Los derivados de amidoamina pueden prepararse por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con ácidos grasos. Los aductos de amina pueden prepararse por la reacción de una amina alifática, amina cicloalifática o amina aromática con una resina epoxídica, por ejemplo, con el diglicidil éter de bisfenol-A, el diglicidil éter de bisfenol-F o resinas epoxinovolaca. Las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas también pueden formar aducto con resinas epoxídicas monofuncionales tales como fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, butil glicidil éter, otros alquil glicidil éteres y similares.

### Resina epoxídica multifuncional

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

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



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

En otro aspecto, las resinas epoxinovolaca, que son los glicidil éteres de resinas novolaca, pueden usarse como resinas epoxídicas multifuncionales según la presente invención. En otro aspecto más, al menos una resina epoxídica multifuncional es un diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), una versión avanzada o de peso molecular superior de DGEBA, un diglicidil éter de bisfenol-F, una resina epoxinovolaca o cualquier combinación de los mismos. Las versiones de peso molecular superior o derivados de DGEBA se preparan por el procedimiento de avance, donde se hace reaccionar DGEBA en exceso con bisfenol-A para proporcionar productos terminados en epoxi. Los pesos equivalentes de epoxi (PEE) para dichos productos oscilan de aproximadamente 450 a 3000 o más. Debido a que estos productos son sólidos a temperatura ambiente, con frecuencia se refieren como resinas epoxídicas sólidas.

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

Dependiendo de la aplicación de uso final, puede ser beneficioso reducir la viscosidad de las composiciones de la presente invención modificando el componente epoxídico. Por ejemplo, la viscosidad puede reducirse para permitir un incremento en el nivel de pigmento en una formulación o composición al tiempo que aún se permite una aplicación fácil o para permitir el uso de una resina epoxídica de mayor peso molecular. Así, está dentro del alcance de la presente invención para el componente epoxídico, que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional, comprender además un epóxido monofuncional. Ejemplos de monoepóxidos incluyen, pero no se limitan a, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y los glicidil éteres de fenol, cresoles, terc-butilfenol, otros alquilfenoles, butanol, 2-etilhexanol, alcoholes C<sub>4</sub> a C<sub>14</sub> y similares o combinaciones de los mismos. La resina epoxídica multifuncional también puede estar presente en una disolución o emulsión, siendo el diluyente agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos.

### Aditivos varios

Las composiciones de la presente invención pueden usarse para producir varios artículos terminados. Dependiendo de los requerimientos durante la fabricación de, o para la aplicación de uso final de, el artículo, pueden emplearse varios aditivos en las formulaciones y composiciones para ajustar las propiedades específicas. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, disolventes (incluyendo agua), aceleradores, plastificantes, cargas, fibras tales como fibras de vidrio o de carbono, pigmentos, agentes dispersantes de pigmento, modificadores de la reología, tixótropos, agentes auxiliares de flujo o de nivelación, tensioactivos, antiespumantes, biocidas o cualquier combinación de los mismos. Se entiende que esas otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica pueden incluirse en las composiciones o formulaciones y están dentro del alcance de la presente invención.

### Artículos

La presente invención también se refiere a artículos de fabricación que comprenden las composiciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, un artículo puede comprender una composición de amina-resina epoxídica que comprende el producto de reacción de una composición de agente de curado y una composición de resina epoxídica. La composición agente de curado puede comprender el producto de contacto de al menos una amina multifuncional que tiene 3 o más hidrógenos amínicos activos y la polialquileno poliamina alquilada. La composición de resina epoxídica puede comprender al menos una resina epoxídica multifuncional. Opcionalmente, pueden encontrarse varios aditivos en las composiciones o formulaciones usadas para producir artículos fabricados, dependiendo de las propiedades deseadas. Estos aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, disolventes (incluyendo agua), aceleradores, plastificantes, cargas, fibras tales como fibras de vidrio o de carbono, pigmentos, agentes dispersantes de pigmento, modificadores de la reología, tixótropos, agentes auxiliares de flujo o de nivelación, tensioactivos, antiespumantes, biocidas o cualquier combinación de los mismos.

Los artículos según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, un recubrimiento, un adhesivo, un producto de construcción, un producto de revestimiento de suelos o un producto de material compuesto. Los recubrimientos basados en estas composiciones de amina-resina epoxídica pueden ser sin disolvente o pueden contener diluyentes, tales como agua o disolventes orgánicos, como sea necesario para la aplicación particular. Los recubrimientos pueden contener varios tipos y niveles de pigmentos para uso en pintura y aplicaciones de imprimación. Las composiciones de recubrimiento de amina-resina epoxídica comprenden una capa que tiene un espesor que oscila de 40 µm a 400 µm (micrómetro), preferiblemente de 80 µm a 300 µm, más preferiblemente de 100 µm a 250 µm, para uso en un recubrimiento protector aplicado sobre sustratos de metal. Además, para uso en un producto de revestimiento de suelos o un producto de construcción, las composiciones de recubrimiento comprenden una capa que tiene un espesor que oscila de 50 µm a 10 000 µm, dependiendo del tipo de producto y las propiedades finales requeridas. Un producto de recubrimiento que suministra resistencias mecánica y química limitadas comprende una capa que tiene un espesor que oscila de 50 µm a 500 µm, preferiblemente de 100 µm a 300 µm; mientras un producto de recubrimiento tal como por ejemplo un suelo autonivelante que suministra altas resistencias mecánica y química comprende una capa que tiene un espesor que oscila de 1000 µm a 10 000 µm, preferiblemente de 1500 µm a 5000 µm.

Son adecuados numerosos sustratos para la aplicación de recubrimientos de esta invención con la preparación superficial apropiada, como conoce un experto en la materia. Dichos sustratos incluyen, pero no se limitan a, hormigón y varios tipos de metales y aleaciones, tales como acero y aluminio. Los recubrimientos de la presente invención son adecuados para el pintado o recubrimiento de grandes objetos metálicos o sustratos cementosos incluyendo barcos, puentes, plantas industriales y equipo y suelos.

Los recubrimientos de esta invención pueden aplicarse por cualquier serie de técnicas incluyendo pulverización, cepillado, rodamiento, mitón para pintar y similares. Para aplicar un contenido en sólidos muy alto o recubrimientos del 100 % de sólidos de esta invención, puede usarse equipo de aplicación por pulverización de componente plural, en el que se mezclan los componentes amina y resina epoxídica en las tuberías que conducen a la pistola pulverizadora, en la propia pistola pulverizadora, o mezclando los dos componentes entre sí a medida que salen de

la pistola pulverizadora. Usar esta técnica puede aliviar las limitaciones con respecto al tiempo de empleo útil de la formulación, que típicamente disminuye a medida que aumenta tanto la reactividad de la amina como el contenido en sólidos. El equipo de componente plural calentado puede emplearse para reducir la viscosidad de los componentes, mejorando de ese modo la facilidad de aplicación.

5 Las aplicaciones de construcción y de revestimiento de suelos incluyen composiciones que comprenden las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención junto con hormigón u otros materiales comúnmente usados en la industria de la construcción. Las aplicaciones de composiciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, su uso como una imprimación, una imprimación de penetración profunda, un recubrimiento, un compuesto de curado y/o un sellador para hormigón nuevo o antiguo, tal como se refiere en ASTM C309-97, que se incorpora en la presente memoria como referencia. Como imprimación o sellador, las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención pueden aplicarse a superficies para mejorar la unión adhesiva previamente a la aplicación de un recubrimiento. Como pertenece a la aplicación de hormigón y cementosa, un recubrimiento es un agente usado para la aplicación en una superficie para crear una capa protectora o decorativa o un recubrimiento. También pueden prepararse productos para inyección en grietas y relleno de grietas de las composiciones descritas en la presente memoria. Las composiciones de amina-resina epoxídica de la presente invención pueden mezclarse con materiales cementosos tales como mezcla de hormigón para formar polímero o cementos modificados, lechadas para azulejos y similares. Ejemplos no limitantes de productos o artículos de materiales compuestos que comprenden composiciones de amina-resina epoxídica descritas en la presente memoria incluyen raquetas de tenis, esquís, cuadros de bicicleta, alas de avión, materiales compuestos de refuerzo de fibra de vidrio y otros productos moldeados.

En un uso particular de la invención, estas composiciones de agente de curado tendrán aplicabilidad en la preparación de tanques de devanado de filamentos epoxi, materiales compuestos de infusión tales como paletas de molino, adhesivos aeroespaciales, adhesivos industriales, así como otras aplicaciones relacionadas. Un material compuesto es un material fabricado de diferentes sustancias y en el caso de tecnologías de resinas, los materiales compuestos se refieren a sistemas impregnados con resina t donde la resina se refuerza mediante la adición de materiales de refuerzo tales como cargas y fibras para mejorar las propiedades generales del producto resultante. Estos materiales actúan juntos, pero no son solubles entre sí. En el presente caso, el componente aglutinante comprende la resina epoxídica y el agente o los agentes de curado epoxídicos. Hay muchos tipos de aplicaciones de materiales compuestos tales como resinas preimpregnadas, materiales laminados, devanados de filamentos, trenzado, pultrusión, laminación húmeda y materiales compuestos de infusión. La infusión de resina o transferencia de resina es un procedimiento por el que se introduce resina en el molde de material compuesto, teniendo ya puesto en el molde el material de refuerzo y cerrado previamente a la introducción de la resina. Hay variaciones en este procedimiento tales como las que son auxiliadas por vacío.

Una ventaja del uso de polialquileno poliaminas alquiladas en composiciones de amina-resina epoxídica para preparar materiales compuestos es el tiempo de empleo útil más prolongado y la compatibilidad mejorada frente a las poliaminas alifáticas no modificadas como TETA. El corto tiempo de empleo útil de poliaminas alifáticas no modificadas como TETA las hace apenas viables para aplicaciones de devanado de filamentos e infusión. Los agentes de curado como TETA empiezan a curar antes de que se complete el procedimiento, conduciendo a deficiente impregnación y puntos secos que son puntos de fallo. Se usa TETA para materiales compuestos laminados manuales donde no se requiere un tiempo de empleo útil prolongado, pero en general no para infusión de resinas. Usar TETA para devanado de filamentos (tubos) es un procedimiento muy manual con preocupaciones significativas de medioambiente, salud y seguridad (se mezclan TETA y resina epoxídica, después los trabajadores toman tazas de la mezcla desde un dispensador y las vierten de manera manual sobre las fibras de vidrio enrolladas y dirigen las manos con los guantes a lo largo del tubo para dirigir el líquido sobre el tubo de devanado). Con un tiempo de empleo útil más prolongado el procedimiento podía automatizarse con un baño.

50 La ventaja en los adhesivos es de nuevo un tiempo de empleo útil más prolongado, en este caso no hay curado antes de que las partes se peguen entre sí, que es un problema principal para grandes aviones y paletas de molino, cuando lleva mucho tiempo poner las perlas de adhesivo por la parte entera. El menor enrojecimiento debido al grupo alquilo se añade al menor curado. La baja viscosidad permite niveles de carga altos. Si el adhesivo que se pone en la parte primero empieza a curar o empieza a enrojecer antes de que se dispense lo último del adhesivo en la parte cuando se presionen las dos piezas entre sí habrá un enlace más débil con la primera perla.

Después de curado térmico los agentes de curado alquilados de la invención muestran buenas propiedades físicas, comparables a aminas como isofofonadamina (IPDA), que se usan en materiales compuestos para resistencia mecánica y compatibilidad con resina epoxídica (véase la tabla a continuación). Sin embargo, estos agentes de curado de polialquileno poliamina alquilada tienen menor Tg que IPDA así que no requieren que sea tan superior el tiempo de curado/temperatura para un curado completo, así el procedimiento debería tener un coste inferior. Como muchas formulaciones de amina-resina epoxídica curada, se sabe que IPDA-Epon 828 es quebradizo cuando no se cura completamente, que es una de las razones por las que los formuladores usan altos niveles de plastificantes (alcohol bencílico) con IPDA en recubrimientos de curado a temperatura ambiente y porque IPDA requiere que se cure completamente en aplicaciones de materiales compuestos.

## Ejemplo 1 no inventivo

## Síntesis de dietilentriamina isopropilada (DETA) a relación molar 1,2:1

Se pusieron 397,2 g de DETA (3,78 mol) y 6 g de catalizador de Pd/C en un reactor discontinuo de autoclave de 1 litro. Se selló el reactor y se purgó con posterioridad con nitrógeno y después con hidrógeno para retirar el aire del reactor. Durante un periodo de aproximadamente 15 minutos a 20 minutos, se añadieron 268,3 g de acetona (4,63 mol) al reactor. Después de que se completara la adición de la acetona, se agitó el contenido del reactor durante unos 15 minutos adicionales o hasta que fue completa la reacción, tiempo al que la exoterma de la reacción empezó a disminuir. En este momento, se presurizó el reactor a 120 psi (0,816 MPa) con hidrógeno y se calentó el reactor a 80 °C. Cuando la velocidad de absorción de hidrógeno disminuyó, se aumentó la presión a 800 psi (5,44 MPa) y se aumentó la temperatura a 120 °C. El procedimiento de hidrogenación continuó hasta que la velocidad de absorción de hidrógeno cayó por debajo de 0,0034 MPa/min (0,5 psi/min). El tiempo total de hidrogenación fue aproximadamente 5 horas. El reactor se enfrió a 60 °C y se despresurizó y se filtró el producto de reacción para retirar el catalizador. Se retiró agua usando un evaporador rotatorio que operaba a un vacío de 2666 Pa (20 mm Hg) y temperaturas hasta 120 °C. El producto de reacción resultante fue una DETA isopropilada, con propiedades de viscosidad, AHEW, índice de amino teórico e índice de amino real (medido) como se muestra en la tabla 1.

## Ejemplo 2

## Síntesis de ciclohexiltriilentetramina (TETA) a relación molar 2,1:1

Se hicieron reaccionar 2,1 moles de ciclohexanona con 1 mol de TETA en presencia de hidrógeno y 3,5 % en peso de Pt/C. Se cargó un reactor de presión Parr de 1 L con 292,5 g de TETA, 10 g de Pt/C y 412,2 g de ciclohexanona. Se selló el reactor y se cicló la presión x3 cada uno con nitrógeno para retirar aire e hidrógeno para retirar el nitrógeno. Después se calentó el recipiente a 80 °C y se presurizó a 100 psig (7,8 atm) con hidrógeno y con agitación a 78 rad/s - 105 rad/s (750 rpm - 1000 rpm). Se mantuvo la temperatura a 80 °C durante 90 minutos y después se elevó a 100 °C y 800 psig (55,4 atm) con hidrógeno durante 40 minutos para completar la reacción. Se dejó enfriar el reactor a 40 °C y después se descargó.

## Ejemplo 3

## Síntesis de 1-metilisopentilo TETA a una relación molar 2,1:1

Se hicieron reaccionar 2,1 moles de metil isobutil cetona (MIBK) con 1 mol de TETA en presencia de hidrógeno y 6,2 % en peso de Pt/C. Se cargó un reactor de presión Parr de 1 L con 78 g de tetrahidrofurano, 8,0 g de Pt/C, 128 g de TETA y 185 g de MIBK. Se selló el reactor y se cicló la presión x3 cada uno con nitrógeno para retirar el aire e hidrógeno para retirar el nitrógeno. Después se calentó el recipiente a 80 °C y se presurizó a 120 psig (9,16 atm) con hidrógeno y agitación a 78 rad/s - 105 rad/s (750 rpm - 1000 rpm). Se mantuvo la temperatura a 80 °C durante 70 minutos y se elevó a 100 °C y 800 psig (55,4 atm) con hidrógeno durante 90 minutos para completar la reacción. Se dejó enfriar el reactor a 40 °C y después se descargó.

## Tabla 1

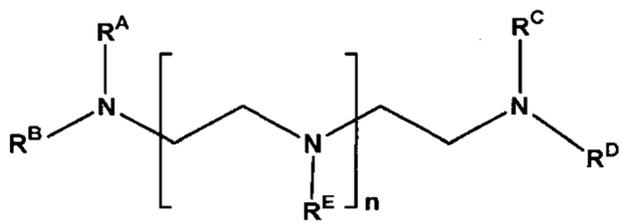
Ejemplo	1	2	3
Amina	DETA	TETA	TETA
Agente alquilante	Acetona	Ciclohexanona	MIBK
Viscosidad a 25 °C (mPa·s)	6		
AHEW	42,6	41,5	42
Índice de amino teórico (mg KOH/g)	1067		
Índice de amino real (mg KOH/g)	1056		

Los productos alquilados de los ejemplos 1-3 se aplicaron como películas con resina Epikote 828 a niveles estequiométricos. Los tres productos produjeron películas de alto brillo, duras, cuando se curaron a temperatura ambiente. Esto indica que los productos eran más compatibles con la resina que la amina original. A menor temperatura (10 °C) las tres películas eran mates y estaban algo arrugadas, pero no mostraron exudado, a diferencia de la amina pura. Se observó que la reactividad era mucho menor que la de la amina pura. Esto podía ser una ventaja para dichas aplicaciones como adhesivos, devanado de filamentos y aplicaciones similares donde se requiere un tiempo de empleo útil más prolongado. Para un tiempo de empleo útil más corto los productos pueden

formularse con aceleradores tales como ácidos carboxílicos y/o fenoles (alquilados), todos los productos conocidos para los formuladores epoxídicos.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de agente de curado que comprende (a) al menos una polialquileno poliamina alquilada que tiene cuatro o más átomos de nitrógeno, al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos y al menos un grupo alquilo y (b) al menos una amina multifuncional que tiene 3 o más hidrógenos amínicos activos, en donde al menos una polialquileno poliamina alquilada (a) presenta la fórmula:



- en donde  $R^A$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_{16}$ ;  $R^B$ ,  $R^C$  y  $R^D$  son independientemente  $R^A$  o un átomo de hidrógeno y  $R^E$  es un átomo de hidrógeno;  $n$  es 2, 3 o 4, siempre que la poliamina alquilada tenga al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos y

- al menos una amina multifuncional (b) es seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, un derivado de base de Mannich de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de poliamida de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de amidoamina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de aducto de amina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática y cualquier combinación de los mismos.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos una polialquileno poliamina alquilada tiene al menos dos grupos alquilo.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de aminación reductora de un compuesto aldehído o cetona con al menos una polialquileno poliamina.

4. La composición de la reivindicación 3, en donde al menos un compuesto de polialquileno poliamina es trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA) o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición de la reivindicación 3, en donde la relación molar de agente reaccionante del compuesto aldehído o cetona a al menos un compuesto de polialquileno poliamina está en un intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 2:1.

6. La composición de la reivindicación 3, en donde la relación molar de agente reaccionante del compuesto aldehído o cetona a al menos un compuesto de polialquileno poliamina está en un intervalo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,5:1.

7. La composición de la reivindicación 1, en donde  $R^A$  es isopropilo o ciclohexilo,  $R^C$  es  $R^A$  o un átomo de hidrógeno y  $R^B$ ,  $R^D$  y  $R^E$  son átomos de hidrógeno.

8. La composición de la reivindicación 1, en donde  $R^A$  y  $R^C$  son isopropilo o ciclohexilo,  $R^B$ ,  $R^D$  y  $R^E$  son átomos de hidrógeno y  $n$  es 2.

9. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos una polialquileno poliamina alquilada comprende el producto de reacción de un compuesto de haluro de alquilo con al menos una polialquileno poliamina.

10. La composición de la reivindicación 1, en donde la polialquileno poliamina alquilada comprende al menos un 10 % en peso de polialquileno poliaminas dialquiladas.

11. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición de agente de curado tiene un peso equivalente de hidrógeno amínico (AHEW) basado en 100 % sólidos de aproximadamente 50 a aproximadamente 500.

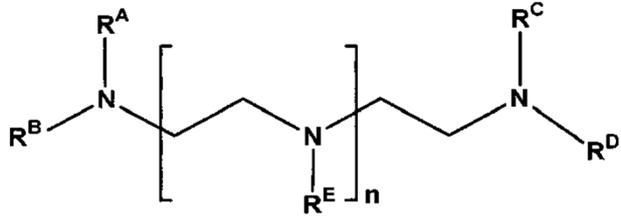
12. Una composición de amina-resina epoxídica que comprende el producto de reacción de:

A) una composición de agente de curado que comprende el producto de contacto de

- (a) al menos una polialquileno poliamina alquilada que tiene al menos cuatro átomos de nitrógeno, al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos y al menos un grupo alquilo y

(b) al menos una amina multifuncional que tiene 3 o más hidrógenos amínicos activos, en donde

al menos un compuesto de polietileno poliamina alquilada (a) presenta la fórmula:



5 en donde  $R^A$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_{16}$ ;  $R^B$ ,  $R^C$ ,  $R^D$  y  $R^E$  son independientemente  $R^A$  o un átomo de hidrógeno;  $n$  es 2, 3 o 4, siempre que la poliamina alquilada tenga al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos y

10 al menos una amina multifuncional (b) es seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, un derivado de base de Mannich de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de poliamida de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de amidoamina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática, un derivado de aducto de amina de una amina alifática, una amina cicloalifática o una amina aromática y cualquier combinación de los mismos y

B) una composición de resina epoxídica que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional.