

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 821**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2009 PCT/EP2009/057258**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009 WO09150212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 09761774 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2288640**

54 Título: **Amina diluible en agua y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

13.06.2008 EP 08158211

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

05.03.2019

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)

Zugerstrasse 50

6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

BÜTIKOFER, PIERRE-ANDRÉ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 702 821 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 diluible en agua y sus aplicaciones

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de aminas diluibles en agua y su aplicación como endurecedor para resinas epoxi.

Estado de la técnica

10 Los endurecedores de amina para dispersiones acuosas de resina epoxi son conocidos. Éstos contienen habitualmente un aducto de poliaminas y poliepóxidos, que está exento de grupos epóxido y contiene grupos amino secundarios y, en caso dado, primarios. Frecuentemente, los grupos amino primarios presentes en tal aducto se hacen reaccionar ulteriormente, ya que de otro modo existe el inconveniente de que el aducto tiende a la formación de sales de carbonato y carbamato con gas dióxido de carbono del aire, con lo cual se puede reducir la calidad de una película endurecida respecto a propiedades estéticas y mecánicas, como claridad, grado de brillo, estructura superficial, dureza y tenacidad.

15 Por el documento EP 0 000 605 A1 son conocidos agentes de endurecimiento para dispersiones acuosas de resina epoxi en forma de aductos de poliepóxidos, polieterpolioles de polialquileo y poliaminas. Los grupos amino primarios de los aductos se transforman en grupos amino secundarios mediante adición de compuestos insaturados, como acrilonitrilo. Estos agentes de endurecimiento presentan el inconveniente de tender a la coagulación a temperaturas en el intervalo de 50°C, es decir, no son estables al almacenaje.

20 Por el documento EP 0 567 831 A1 son conocidos agentes de endurecimiento para dispersiones acuosas de resina epoxi, que son estables al almacenaje a 50°C. En el caso del emulsionante y coemulsionante descrito se trata respectivamente de aductos de poliaminas y poliepóxidos. Los grupos amino primarios de los aductos están alquilados por reducción por medio de aldehídos y ácido fórmico, y se presentan en forma de grupos amino secundarios. No obstante, los endurecedores descritos presentan inconvenientes. Por una parte, su producción es costosa, en especial debido a la lentitud del procedimiento de reducción empleado, y por otra parte tienden a formar una película turbia, insatisfactoria estéticamente, en el caso de aplicación de capa gruesa, por ejemplo como revestimiento anticorrosivo.

30 Por el documento EP 0 024 915 A1 son conocidos sistemas acuosos de resina epoxi de dos componentes, cuyos endurecedores se presentan en forma de aductos de resina de poliamina-poliepóxido. Los grupos amino primarios de los aductos se hacen reaccionar por medio de monoepóxidos. La producción de los aductos descritos dura mucho tiempo debido a la reacción con monoepóxidos. Por el documento US 4,980,398 son conocidos sistemas de resina epoxi que reaccionan con poliamina-enamina.

Descripción de la invención

35 Era tarea de la invención poner a disposición compuestos que se puedan producir en un procedimiento sencillo, rápido, a partir de materias primas convenientemente accesibles, que sean empleables como endurecedor para resinas epoxi, en especial como componente de una composición acuosa de endurecedor para dispersiones de resina epoxi, y que superen los inconvenientes del estado de la técnica.

40 Sorprendentemente se descubrió que los compuestos según la reivindicación 1 pueden solucionar este problema. Los compuestos se pueden emplear perfectamente como endurecedor para resinas epoxi. En especial se ha mostrado que estos compuestos son poco viscosos, se pueden producir de manera sencilla y rápida y a partir de materias primas convenientemente accesibles, y son apropiados perfectamente como endurecedor para resinas epoxi. Éstos son almacenables sensiblemente sin alteración en un amplio intervalo de temperaturas, presentan una baja viscosidad de elaboración y mezclado con la resina epoxi, y se endurecen rápida y completamente con la resina epoxi bajo formación de una buena adherencia con el fondo. Éstos cumplen los elevados requisitos de calidad de una película endurecida respecto a propiedades estéticas y mecánicas, como claridad, grado de brillo, estructura superficial, dureza y tenacidad.

50 Especialmente se ha mostrado que estos compuestos son perfectamente apropiados como endurecedor acuoso para resinas epoxi. Éstos posibilitan en especial la producción de emulsiones acuosas de endurecedor estables al almacenaje, de baja viscosidad, que son estables en especial a 50°C. Por consiguiente, otros aspectos de la invención forman un procedimiento según la reivindicación 4 para la producción del compuesto y una composición de endurecedor según la reivindicación 7.

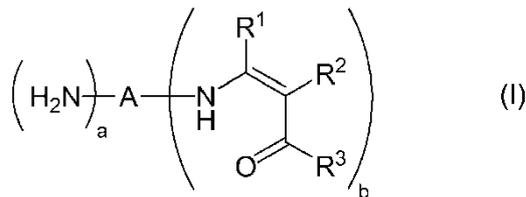
Además se descubrió que estas composiciones de endurecedor son perfectamente apropiadas para composiciones

de resina epoxi de dos o tres componentes según la reivindicación 13. En especial se pueden elaborar también composiciones de ECC (Epoxy Cement Concrete). Los compuestos, o bien las composiciones acuosas de endurecedor formadas a partir de los mismos, son especialmente apropiados como componente de composiciones de ECC, que se pueden emplear en especial como revestimiento.

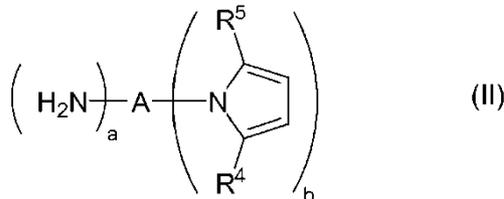
- 5 Otros aspectos de la presente invención forman una composición endurecida según la reivindicación 14 y empleos según la reivindicación 15 y 16. Son objeto de las reivindicaciones formas preferentes de realización de la invención.

Vías para la realización de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II),



10



representando

- 15 R^1 y R^3 , independientemente entre sí, en cada caso un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno, y

R^2 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono,

o

- 20 R^2 y R^1 conjuntamente un resto hidrocarburo divalente, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado sustituido, con 5 a 8, preferentemente 5 o 6 átomos de Carbono, y R^3 un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

- o R^2 y R^3 conjuntamente un resto hidrocarburo divalente, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado sustituido, con 5 a 8, preferentemente 5 o 6 átomos de Carbono, y R^1 un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

- 25 R^4 y R^5 , independientemente entre sí, en cada caso un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

A un resto (a+b)-valente de un aducto de poliamina-poliepóxido tras eliminación de (a+b) grupos amino primarios;

a un número entero de 0 a 4; y

b un número entero de 1 a 4.

- 30 En este caso se consideran las medidas de que la suma de a y b representa un número entero de 1 a 4, y el poliepóxido que sirve como base del aducto de poliamina-poliepóxido es un poliepóxido **E**, en especial un diepóxido **E1**, y presenta un peso equivalente de epóxido (EEW) de 65 a 500 g/Eq.

En el presente documento, el concepto "poliamina" designa compuestos con al menos dos grupos amino primarios o secundarios.

En el presente documento, se denomina grupo amino "primario" un grupo NH₂ que está unido a un resto orgánico, y grupo amino "secundario" un grupo NH que está unido a dos restos orgánicos, que también pueden ser conjuntamente parte de un anillo.

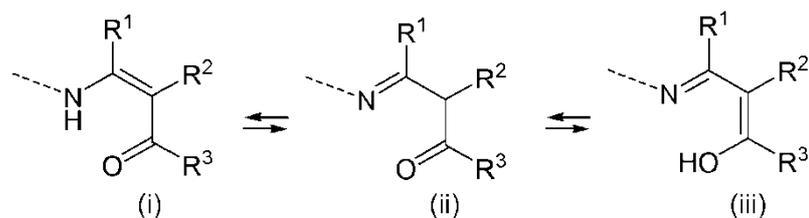
5 En el presente documento, en el caso de oligómeros o polímeros siempre se entiende por "peso molecular" la media de peso molecular M_n.

En el presente documento, el concepto "poliepóxido" designa compuestos con al menos dos grupos epóxido. Se denominan "diepóxido" compuestos con dos grupos epóxido.

En el presente documento, se denomina "grupo epóxido" o "grupo epoxi" el elemento estructural .

10 Las denominaciones marcadas en negrita, como **VB, E, E1, A1, A2, A3, A4, A11, AD, AE, K1, K2, H1, H2, HW, C1, C2, C3** o similares en el presente documento, sirven únicamente para la mejor comprensión escrita e identificación.

Los grupos acil-enamino de la Fórmula (i) están en equilibrio con los isómeros tautómeros de la Fórmula (ii) y de la Fórmula (iii). En cualquier mención de grupos acil-enamino de la Fórmula (i) se indica los tautómeros de la Fórmula (ii) y de la Fórmula (iii) del mismo modo, también si éste no se menciona expresamente en cada caso.



En este documento, las líneas discontinuas en las fórmulas representan respectivamente el enlace entre un sustituyente y el correspondiente resto molecular.

R¹ y R³ representan preferentemente un grupo metilo en cada caso.

R² representa preferentemente un átomo de hidrógeno.

20 R⁴ y R⁵ representan preferentemente un grupo metilo en cada caso.

a representa preferentemente 0.

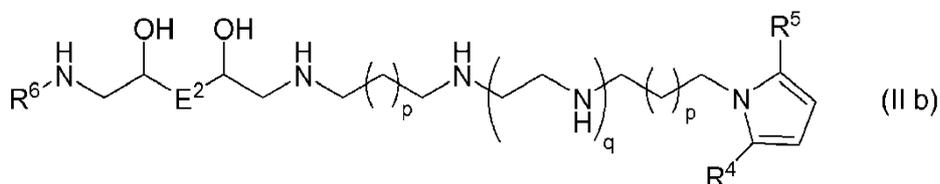
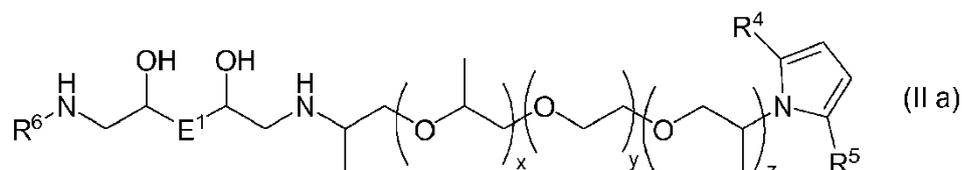
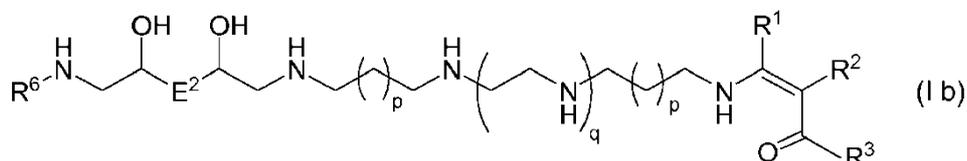
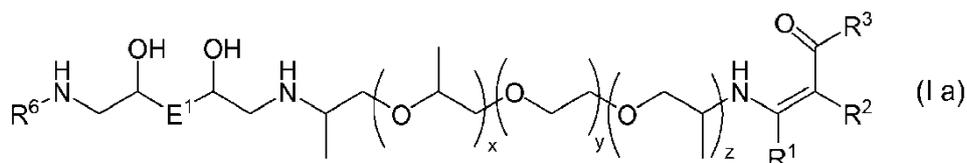
b representa preferentemente 1.

25 El aducto de poliamina-poliepóxido, del que se deriva A en las Fórmulas (I) y (II), está exento de grupos epóxido y presenta (a+b) grupos amino primarios. Éste representa un producto de adición de al menos una poliamina **A1** y, en caso dado, otras aminas, preferentemente al menos una amina **A2** ulterior, con al menos un poliepóxido **E**, en especial un diepóxido **E1**. El poliepóxido **E** presenta un peso equivalente de epoxi de 65 a 500 g/Eq. La poliamina **A1** representa preferentemente una poliamina con dos grupos amino primarios. La amina **A2** representa preferentemente una amina con solo un grupo amino primario. El poliepóxido **E** representa preferentemente un diepóxido **E1**, de modo especialmente preferente un diglicidiléter líquido de bisfenoles, en especial de bisfenol-A.

30 En el presente documento, la abreviatura "EEW" representa "peso equivalente de epoxi".

En el presente documento, se denomina "glicidiléter" un éter de 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol).

Un compuesto **VB** de la Fórmula (I) representa preferentemente un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (Ib). Un compuesto **VB** de la Fórmula (II) representa preferentemente un compuesto **VB** de la Fórmula (IIa) o (IIb).



En las Fórmulas (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb), R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya citados, y

R⁶ representa un grupo alquilo, cicloalquilo o arilalquilo, que presenta, en caso dado, grupos éter o amino secundarios;

E¹ und E² representan, independientemente entre sí, en cada caso el resto de un diepóxido **E1** con un EEW de 65 a 500 g/Eq tras eliminación de dos grupos epóxido;

x representa un número entero de 0 a 50;
 y representa un número entero de 0 a 100, preferentemente 10 a 50;
 z representa un número entero de 1 a 50;
 (x+z) representa un número entero de 1a 100, preferentemente 1 a 10;
 p representa 0 o 1; y
 q representa 0, 1, 2 o 3.

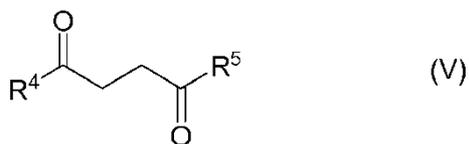
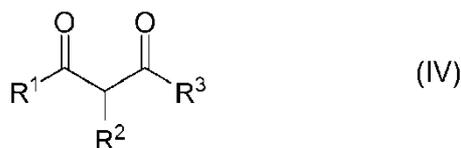
R⁶ en las Fórmulas (Ia), (IIa), (Ib) y (IIb) representa un grupo alquilo o cicloalquilo o arilalquilo con al menos 4 átomos de C, en especial con 4 a 18 átomos de C, que presenta, en caso dado, grupos éter o amino secundarios.

El diepóxido **E1** se selecciona a partir del grupo constituido por un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F con un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/Eq, N,N-diglicidilánilina y un diglicidiléter de poliglicol con un peso equivalente de epoxi de 170 a 340 g/Eq.

De modo especialmente preferente, el diepóxido **E1** es un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F.

Por consiguiente, E¹ en las Fórmulas (Ia) und (IIa) y E² en las Fórmulas (Ib) und (IIb), preferentemente de modo independiente entre sí en cada caso, representan el resto de un diepóxido **E1**, que se selecciona a partir del grupo constituido por un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F con un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/Eq, N,N-diglicidilánilina y un diglicidiléter de poliglicol con un peso equivalente de epoxi de 170 a 340 g/Eq, en especial un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F con un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/Eq, tras eliminación de dos grupos epóxido.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), como se describió anteriormente. En este caso se hacen reaccionar entre sí (α) al menos una poliamina **A1** que contiene al menos dos grupos amino primarios, (β) en caso dado al menos una amina **A2** que contiene solo un grupo primario, (γ) al menos un poliepóxido E con un peso equivalente de epoxi (EEW) de 65 a 500 g/Eq y (δ) al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o **K2** de la Fórmula (V), a través de más de una etapa.



En las Fórmulas(IV) y (V), R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

- 5 La proporción entre el número de grupos amino primarios y grupos epóxido asciende en especial a 1,25 hasta 2,0. Además, la dicetona **K1** o **K2** se emplea en especial en una cantidad de 0,25 a 1,0 equivalente en proporción con los grupos amino primarios en exceso respecto a los grupos epóxido.

Para el caso de que el índice a sea distinto de cero en las Fórmulas (I) o (II), la dicetona se emplea en cantidad subestequiométrica en proporción con los grupos amino primarios en exceso respecto a los grupos epóxido.

- 10 Para el caso de que el índice a represente cero en las Fórmulas (I) o (II), la dicetona se emplea en cantidad al menos estequiométrica en proporción con los grupos amino primarios en exceso respecto a los grupos epóxido.

El procedimiento se puede llevar a cabo de modo que la poliamina **A1** y, en caso dado, la amina **A2**, se hace reaccionar con el poliepóxido **E** para dar un aducto **AE** de la Fórmula (III) en una primera etapa, reaccionando predominantemente grupos amino primarios con los grupos epóxido, mientras que, debido a la reactividad sensiblemente menor de grupos amino secundarios y grupos hidroxilo ya presentes, o formados en el transcurso de la reacción, no reaccionan o reaccionan con grupos epóxido solo en una parte insignificante.

- 15

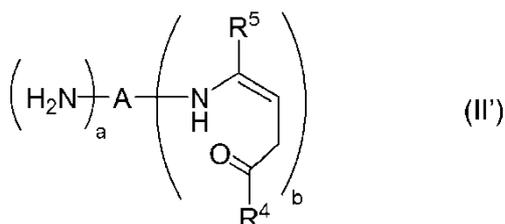


- 20 En la Fórmula (III), A, a y b presentan los significados ya mencionados.

A continuación, en una segunda etapa se hace reaccionar el aducto **AE** de la Fórmula (III) con la dicetona **K1** o **K2** de la Fórmula (IV) o (V) para dar un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), reaccionando la dicetona con grupos amino primarios bajo eliminación de agua.

- 25 En el caso de la dicetona **K1** de la Fórmula (IV) – una β-dicetona, también llamada 1,3-dicetona – se forma un compuesto **VB** de la Fórmula (I), liberándose un mol de agua por mol de dicetona **K1** transformada. Esta reacción se efectúa muy rápidamente y casi de manera cuantitativa. Preferentemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 120°C.

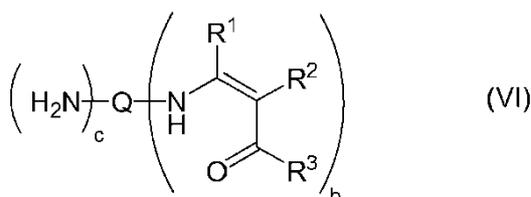
- 30 En el caso de la dicetona **K2** de la Fórmula (V) – una γ-dicetona, también llamada 1,4-dicetona – se forma un compuesto **VB** de la Fórmula (II), liberándose dos moles de agua por mol de dicetona **K2** transformada. Esta reacción es conocida también bajo el nombre "síntesis de pirrol de Paal-Knorr". En la formación del compuesto **VB** de la Fórmula (II) se presenta la forma no ciclada como producto intermedio (o bien secundario), como se representa en la Fórmula (II').



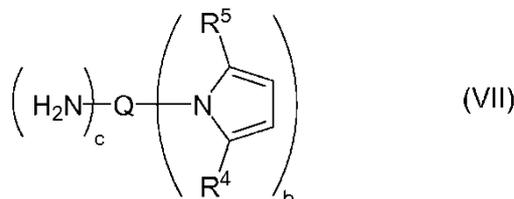
- 35 En la Fórmula (II'), R⁴, R⁵, A, a y b presentan los significados ya citados.

La ciclación para dar el grupo pirrol (reacción de condensación) se efectúa en una parte predominante si la mezcla de reacción se agita, a modo de ejemplo, durante algunas horas a temperatura elevada, como por ejemplo 60 a 120°C.

- 5 Además, el procedimiento para la producción de un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) también se puede llevar a cabo de modo que la poliamina **A1** se hace reaccionar con la dicetona **K1** o **K2** bajo eliminación de agua para dar una poliamina **A11** alquilada de la Fórmula (VI) o (VII) en una primera etapa, reaccionando las dicetonas con grupos amino primarios del modo ya descrito.



10



En las Fórmulas (VI) y (VII)

Q representa el resto de una poliamina **A1** tras eliminación de (b+c) grupos amino primarios;

c representa 1 o 2, preferentemente 1;

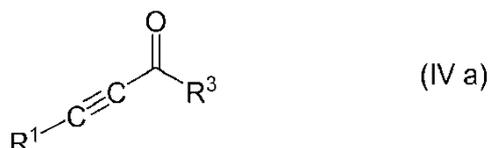
- 15 y R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y b presentan los significados ya mencionados.

A continuación, en una segunda etapa se hace reaccionar la poliamina **A11** alquilada, en caso dado en presencia de la amina **A2**, con el poliepóxido **E** para dar un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), estando presentes en la mezcla de reacción al menos la misma cantidad de grupos amino primario libres que de grupos epóxido.

- 20 En los procedimientos descritos, la reacción de grupos amino primarios con grupos epóxido se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura en el intervalo de 60 a 120°C.

Los procedimientos descritos se pueden llevar a cabo como procedimientos de una etapa. Es decir, no es necesario purificar el producto intermedio antes de llevar a cabo la 2ª etapa. El agua formada en la reacción entre la dicetona y los grupos amino primarios no se tiene por qué eliminar de la mezcla de reacción. No obstante, en caso deseado, también se puede eliminar ésta de la mezcla de reacción, a modo de ejemplo por medio de aplicación de vacío.

- 25 También es posible producir un compuesto **VB** de la Fórmula (I) empleándose una dicetona de la Fórmula (IVa) en lugar de una dicetona **K1** de la Fórmula (IV). En este caso, la alquilación de grupos amino primarios se efectúa sin eliminación de agua.



En la Fórmula (IVa), R^1 y R^3 presentan los significados ya citados.

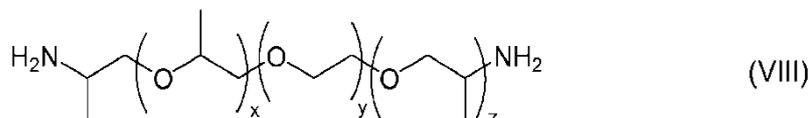
- 30 La poliamina **A1** presenta al menos dos grupos amino primarios. Además, ésta puede presentar grupos amino secundarios y/o terciarios. A tal efecto son apropiadas en especial las siguientes poliaminas:

- diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas primarias, a modo de ejemplo etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-

- butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 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 (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimethylciclohexano (TMCD), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxa-espiro[5.5]undecano, así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;
- diaminas alifáticas primarias que contienen grupos éter, a modo de ejemplo 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, y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)-politetrahidrofuranos y otras diaminas de politetrahidrofurano con pesos moleculares en el intervalo de, a modo de ejemplo, 350 a 5200, así como polioxialquilen-diaminas. Estas últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles, y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine[®] (de Huntsman), bajo el nombre polieteramina (de BASF) o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil). Polioxialquilen-diaminas especialmente apropiadas son Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] D-4000, Jeffamine[®] XTJ-511, Jeffamine[®] ED-600, Jeffamine[®] ED-900, Jeffamine[®] ED-2003, Jeffamine[®] XTJ-568, Jeffamine[®] XTJ-569, Jeffamine[®] XTJ-523, Jeffamine[®] XTJ-536, Jeffamine[®] XTJ-542, Jeffamine[®] XTJ-559, Jeffamine[®] EDR-104, Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] EDR-176; polieteramina D 230, polieteramina D 400 y polieteramina D 2000, PC Amine[®] DA 250, PC Amine[®] DA 400, PC Amine[®] DA 650 y PC Amine[®] DA 2000;
 - triaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, en especial 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris-(aminometil)-benceno, 1,3,5-tris-(aminometil)-ciclohexano, tris-(2-aminoetil)-amina, tris-(2-aminopropil)-amina, tris-(3-aminopropil)-amina;
 - polioxialquilen-triaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-trioles y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine[®] (de Huntsman), bajo el nombre polieteramina (de BASF) o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil), como por ejemplo Jeffamine[®] T-403, Jeffamine[®] T-3000, Jeffamine[®] T-5000; polieteramina T403, polieteramina T5000; y PC Amine[®] TA 403, PC Amine[®] TA 5000;
 - poliaminas secundarias que presentan grupos amino, en especial las denominadas polialquilenaminas, como dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA), así como polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilenamina (la denominada "higher etilenepolyamine", HEPA), dipropilentriamina (DPTA), bishexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina y N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina; tales polialquilenaminas se producen, a modo de ejemplo, a partir de 1,2-dicloroetano y amoniaco, o a partir de la cianoetilación o cianobutilación, y subsiguiente hidrogenación de poliaminas primarias;
 - poliaminas que presentan grupos amino terciarios, 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-etilhexilamina, así como los productos de la doble cianoetilación y subsiguiente reducción de aminas grasas, que se derivan de ácidos grasos naturales, como N,N-bis-(3-aminopropil)-dodecilamina y N,N-bis-(3-aminopropil)-sebo-alquilamina, disponibles como Triameen[®] Y12D y Triameen[®] YT (de Akzo Nobel).

La poliamina **A1** presenta preferentemente dos grupos amino primarios.

- Son poliaminas **A1** especialmente preferentes por una parte diaminas que contienen grupos éter de la Fórmula (VIII), en especial con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, preferentemente Jeffamine[®] ED-600, Jeffamine[®] ED-900, Jeffamine[®] ED-2003, así como otras polialquilenaminas, en especial DETA, TETA, TEPA, PEHA, HEPA, N3-amina y N4-amina.



- En la Fórmula (VIII), x, y y z presentan los significados ya citados.

Una amina **A2** apropiada, como se emplea concomitantemente para la producción de un compuesto **VB** de la

Fórmula (I) o (II), presenta solo un grupo amino primario. Además, en caso dado, ésta contiene grupos amino secundarios y/o terciarios. A modo de ejemplo, son apropiadas las siguientes aminas:

- 5 - monoaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, en especial metilamina, etilamina, 1-propilamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, terc-butilamina, 3-metil-1-butilamina, 3-metil-2-butilamina, ciclopentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, 2-etil-1-hexilamina, bencilamina, 1- o 2-feniletilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, docosilamina, así como aminas grasas derivadas de mezclas de ácidos grasos naturales, como por ejemplo coco-alkuilamina, C₁₆-C₂₂-alkuilamina, soja-alkuilamina, oleilamina y sebo-alkuilamina, disponibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Armeen® (de Akzo Nobel) o Rofamin® (de ecogreen oleochemicals). Son aminas grasas especialmente apropiadas Armeen® 12D, Armeen® 18D, Armeen® CD, Armeen® HT, Armeen® M, Armeen® OD, Armeen® OVD und Armeen® TD, sowie Rofamin® KD, Rofamin® LD, Rofamin® STD, Rofamin® TD, Rofamin® RD, Rofamin® TD40, Rofamin® OD80, Rofamin® OD85 y Rofamin® OD90;
- 10 - monoaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas que contienen grupos éter, en especial 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, 2(4)-metoxifeniletilamina, así como monoaminas de polioxialquileno, que se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman), como, en especial, Jeffamine® M-600, Jeffamine® M-1000, Jeffamine® M-2005, Jeffamine® M-2070, Jeffamine® XTJ-435, Jeffamine® XTJ-436;
- 15 - una amina alifática, cicloalifática o arilalifática que presenta un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario, en especial N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,6-hexanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-aminometilpiperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina (N-AEP), N-(2-aminopropil)piperazina, diaminas de la cianoetilación o cianobutilación y subsiguiente hidrogenación de monoaminas primarias, a modo de ejemplo N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-butilamino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexil-amino-1-pentilamina, así como también diaminas obtenibles mediante cianoetilación y subsiguiente reducción de aminas grasas, como N-coco-alkuil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-soja-alkuil-1,3-propanodiamina, N-sebo-alkuil-1,3-propanodiamina o N-(C₁₆₋₂₂-alkuil)-1,3-propanodiamina, disponibles, a modo de ejemplo, como Duomeen® CD, Duomeen® M, Duomeen® O, Duomeen® OV o Duomeen® T (Akzo Nobel), así como también triaminas y tetraaminas derivadas de aminas grasas, como coco-alkuildipropilentriamina, oleildipropilentriamina, sebo-alkuildipropilentriamina, oleiltripropilentetramin y sebo-alkuiltripropilentetramina, disponibles, a modo de ejemplo, como Triameen® C, Triameen® OV, Triameen® T, Tetrameen® OV y Tetrameen® T (Akzo Nobel);
- 20 - una amina alifática, cicloalifática o arilalifática que presenta un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario, en especial N,N-dietil-1,2-etanodiamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina y N,N-dietil-1,4-pentanodiamina.

Las aminas **A2** preferentes contienen al menos 4 átomos de C, en especial 4 a 18 átomos de C, y presentan, en caso dado, grupos éter o amino secundarios.

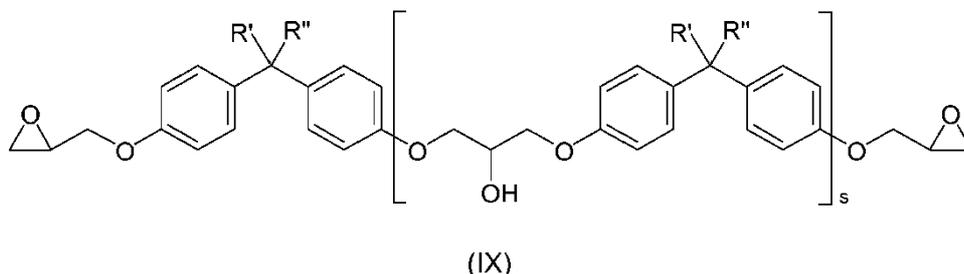
50 Son aminas **A2** especialmente preferentes aminas que se seleccionan a partir del grupo constituido por butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, docosilamina, 2-etil-1-hexilamina, bencilamina o 1- o 2-feniletilamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, coco-alkuilamina, soja-alkuilamina, oleilamina, N-coco-alkuil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina y N-soja-alkuil-1,3-propanodiamina.

55 El poliepóxido **E** presenta un peso equivalente de epoxi (EEW) de 65 a 500 g/Eq. Se pueden producir poliepóxidos **E** 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 poliepóxido **E** son apropiadas en especial las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, en lo sucesivo denominadas "resina líquida". Éstas presentan una temperatura de transición vítrea que se sitúa habitualmente por debajo de 25°C, en contrapartida a resinas sólidas de poliepóxido, que se pueden desmenuzar para dar polvos apilables a 25°C, y presentan una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C. También los poliepóxidos que son conocidos por el especialista como diluyentes reactivos se denominan resinas líquidas en el presente documento.

En una forma de realización, en el caso del poliepóxido **E** se trata de un poliepóxido aromático. A tal efecto son

apropiadas, a modo de ejemplo, resinas líquidas de la Fórmula (IX),



- 5 representando R' y R'', independientemente entre sí, en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y s en promedio un valor de 0 a 1. Son preferentes aquellas resinas líquidas de la Fórmula (IX) en las que el índice s representa en promedio un valor menor que 0,2.

En el caso de las resinas líquidas de la Fórmula (IX) se trata de diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F, representando A acetona y F formaldehído, que sirven como eductos para la producción de estos bisfenoles. Por consiguiente, una resina líquida de bisfenol-A presenta grupos metilo, una resina líquida de bisfenol-F presenta átomos de hidrógeno, y una resina líquida de bisfenol-A/F presenta tanto grupos metilo como también átomos de hidrógeno como R' y R'' en la Fórmula (IX). En el caso de bisfenol-F, también pueden estar presentes isómeros de posición, en especial derivados de 2,4'- y 2,2'-hidroxifenilmetano.

Tales resinas líquidas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo como Araldite® GY 240, Araldite® GY 250, Araldite® GY 260, Araldite® GY 281, Araldite® GY 282, Araldite® GY 285, Araldite® PY 304, Araldite® PY 720 (de Huntsman); D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 336, D.E.R.® 354, D.E.R.® 351, D.E.R.® 352, D.E.R.® 356 (de Dow); Epikote® 162, Epikote® 827, Epikote® 828, Epikote® 158, Epikote® 862, Epikote® 169, Epikote® 144, Epikote® 238, Epikote® 232, Epikote® 235 (de Hexion), Epalloy® 7190, Epalloy® 8220, Epalloy® 8230, Epalloy® 7138, Epalloy® 7170, Epalloy® 9237-70 (de CVC), Chem Res® E 20, Chem Res® E 30 (de Cognis), Beckopox® EP 116, Beckopox® EP 140 (de Cytec).

Otros poliepóxidos aromáticos E apropiados son los productos de glicidización de

- derivados de dihidrobenceno, como resorcina, hidroquinona y brencocatequina;
- 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, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol-P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol-M), 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(2-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano, 1,5-dihidroxinaftalina, tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)éter y bis-(4-hidroxifenil)sulfona;
- productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas o novolacas cresólicas;
- aminas aromáticas, como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina (MDA), 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)).

Son novolacas epoxi disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, Araldite® EPN 1179, Araldite® GY 289, Araldite® PY 307-1 (de Huntsman), D.E.N.® 425 y D.E.N.® 431 (de Dow), Epalloy® 8240 y Erisys® RF50 (de CVC), una N,N-diglicidilamina disponible comercialmente es, a modo de ejemplo, Epikote® Resin 493 (de Hexion); un diglicidiléter de resorcinol disponible comercialmente es, a modo de ejemplo, Erisys® RDGE (de CVC).

En otra forma de realización, en el caso del poliepóxido E se trata de un poliepóxido alifático o cicloalifático, como por ejemplo

- diglicidiléter;
- un glicidiléter de un C₂-a C₃₀-diol saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, un polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol;
- 5 - un glicidiléter de un poliol tri- o tetrafuncional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, como 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;
- 10 - un derivado de N-glicidilo de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, como cianurato de triglicidilo e isocianurato de triglicidilo, así como productos de reacción de epiclorhidrina e hidantoína.

Las resinas líquidas alifáticas o cicloalifáticas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, como Araldite® DY-C, Araldite® DY-F, Araldite® DY-H, Araldite® DY-T, Araldite® DY 0397, Araldite® DY 3601 (de Huntsman), D.E.R.® 732, D.E.R.® 736 (de Dow); Heloxy® BD, Heloxy® HD, Heloxy® TP, Epikote® 877 (de Hexion), Beckopox® EP 075 (de Cytec).

- 15 En otra forma de realización, el poliepóxido **E** es un poliepóxido que se produjo a partir de la oxidación de olefinas, a modo de ejemplo a partir de la oxidación de vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrieno, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

En el caso del poliepóxido **E** se trata preferentemente de un diepóxido **E1**.

- 20 De modo especialmente preferente, el diepóxido **E1** se selecciona a partir del grupo constituido por un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F y bisfenol-A/F con un peso equivalente de epoxi de 156 a 250 g/Eq, en especial Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (de Huntsman); D.E.R.® 331, D.E.R.® 330 (de Dow); Epikote® 828, Epikote® 862 (de Hexion), N,N-diglicidilaniolina y un diglicidiléter de poliglicol con un peso equivalente de epoxi de 170 a 340 g/Eq, en especial D.E.R.® 732 y D.E.R.® 736 (de Dow).

- 25 Como dicetona **K1** de la Fórmula (IV) son apropiadas en especial 2,4-pentanodiona (= acetilacetona), 2,4-pentanodiona alquilada en posición 3, es decir, en especial 3-metil-, 3-etil-, 3-propil-, 3-isopropil-, 3-butil-, 3-terc-butil-, 3-ciclohexil- y 3-fenil-2,4-pentanodiona, 1,1,1-trifluor-2,4-pentanodiona, 1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentanodiona, 3,5-heptanodiona, 3,5-octanodiona, 2,4-octanodiona, 6-metil-3,5-heptanodiona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptanodiona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 2-acetilciclopentanona, 2-acetilciclohexanona, 2-benzoilciclopentanona y 2-benzoilciclohexanona.

- 30 Las dicetonas **K1** preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por 2,4-pentanodiona, 3-metil-, 3-etil-, 3-propil-, 3-isopropil-, 3-butil-, 3-terc-butil-, 3-ciclohexil- und 3-fenil-2,4-pentanodiona, 3,5-heptanodiona, 6-metil-3,5-heptanodiona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptanodiona, 2-acetilciclopentanona y 2-acetilciclohexanona.

Como dicetona **K1** es especialmente preferente 2,4-pentanodiona.

- 35 Como dicetona **K2** de la Fórmula (V) son apropiadas en especial dicetonas seleccionadas a partir del grupo constituido por 2,5-hexanodiona (= acetilacetona), 3,4-dimetil-2,5-hexanodiona, 1,2-dibenzoleto, 1,4-bis-(2-furil)-1,4-butanodiona y 2-(2-oxopropil)-ciclopentanona. Como dicetona **K2** es preferente 2,5-hexanodiona.

- 40 Un procedimiento preferente para la producción de un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) está caracterizado por que (α) se hace reaccionar al menos una poliamina **A1** con dos grupos amino primarios, (β) al menos una amina **A2**, (γ) al menos un diepóxido **E1** y (δ) al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o **K2** de la Fórmula (V) en proporción molar 1 : (0,8 a 1,2) : (0,8 a 1,2) : (0,8 a 1,2), en especial 1:1:1:1, en una de las secuencias ya descritas, es decir, a través de un producto intermedio de la Fórmula (III), o bien a través de un producto intermedio de la Fórmula (VI) o (VII).

- 45 En un primer procedimiento especialmente preferente se hace reaccionar al menos una poliamina **A1** en forma de una polioxialquilendiamina, al menos una amina **A2** y al menos un diepóxido **E1** en proporción molar 1 : (0,8 a 1,2) : (0,8 a 1,2), en especial 1:1:1, para dar un aducto **AE**, y a continuación se hace reaccionar éste en proporción molar 1 : (0,8 a 1,2), en especial 1:1, con al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o **K2** de la Fórmula (V) para dar un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa).

- 50 En un segundo procedimiento especialmente preferente se hacen reaccionar al menos una poliamina **A1** en forma de una polialquilenammina y al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o **K2** de la Fórmula (V) en proporción molar 1 : (0,8 a 1,2), en especial 1:1, para dar una poliamina alquilada **A11**, y a continuación se hace reaccionar ésta en proporción molar 1 : (0,8 a 1,2) : (0,8 a 1,2), en especial 1:1:1, con al menos una amina **A2** y al menos un diepóxido **E1** para dar un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb).

También es posible disponer un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y producir en el mismo – casi como un disolvente – un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb). De este modo, en un procedimiento de una etapa se puede producir una mezcla de al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb).

- 5 El compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) se puede producir en un procedimiento sencillo a partir de materias primas convenientemente accesibles. Éste presenta preferentemente al menos dos átomos de hidrógeno de NH activos frente a grupos epóxido, que se presentan en forma de grupos amino secundarios al menos parcialmente. En este caso, los grupos amino secundarios se han producido en especial a partir de la reacción de grupos amino primarios con grupos epóxido. Preferentemente, el compuesto **VB**, o bien el Resto A, no presenta grupos amino primarios. Sin embargo, si éste presenta grupos amino primarios, su número es preferentemente 1 o 2. De este modo, éste apenas reacciona o no reacciona en absoluto con gas dióxido de carbono del aire, y por este motivo forma pocas sales de carbonato y/o carbamato o no las forma. La ausencia de tal formación de sales es muy ventajosa en especial en el caso de un empleo del compuesto **VB** como endurecedor para resinas epoxi, ya que de este modo no se pueden producir defectos ópticos y/o mecánicos, como especialmente las turbideces de película conocidas "enrojecimiento".
- 10 Los grupos acil-enamino de la Fórmula (i) de la reacción con la dicetona **K1** de la Fórmula (IV) – o bien los grupos pirrol de la reacción con la dicetona **K2** de la Fórmula (V) – del compuesto **VB** son estables, también en presencia de agua y a temperatura elevada, como por ejemplo a 60°C. Éstos no reaccionan con grupos epóxido en medida significativa – tampoco en presencia de humedad –, a pesar del nitrógeno de enamina en el grupo acil-enamino; este último constituye un grupo amido vinílico, en el que el átomo de hidrógeno del nitrógeno de enamina puede formar un puente de hidrógeno intramolecular estable con el oxígeno carbonílico.
- 15
- 20

El compuesto **VB** presenta una viscosidad relativamente reducida para aductos de poliepóxido-poliamina.

- El compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) se puede emplear como reactivo para sustancias que presentan grupos reactivos frente a grupos NH u OH. Son grupos reactivos frente a grupos NH u OH, a modo de ejemplo, grupos isocianato, isotiocianato, ciclocarbonato, epóxido, episulfuro, aziridina, acrilato, metacrilato, 1-etilnilcarbonilo, 1-propinilcarbonilo, maleimida, citraconimida, vinilo, isopropenilo o alilo. El compuesto **VB** se puede emplear ventajosamente como endurecedor para sustancias que presentan al menos dos de los grupos reactivos citados anteriormente, en especial como endurecedor para poliisocianatos y poliepóxidos. El compuesto **VB** es especialmente apropiado para resinas epoxi. El compuesto **VB** se emplea ventajosamente como componente de una mezcla, que contiene otras sustancias apropiadas como endurecedor para resinas epoxi.
- 25

- 30 En la mayor parte de los casos, el compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) es apropiado como componente de un endurecedor diluible en agua para dispersiones acuosas de resina epoxi.

Otro objeto de la presente invención es una composición de endurecedor que contiene al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), preferentemente al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb), como se describieron anteriormente.

- 35 Una composición de endurecedor que contiene al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb) se denomina también composición de endurecedor **H1** en lo sucesivo.

- Una composición de endurecedor **H1** presenta una estructura similar a la de la mezcla descrita en el documento EP 0 567 831 A1, constituida por un emulsionante y un coemulsionante. La diferencia respecto a la mezcla de emulsionante-coemulsionante descrita en el documento EP 0 567 831 A1 consiste en que los grupos amino primarios se han transformado, o bien bloqueado de otro modo, esto es, por medio de al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o una dicetona **K2** de la Fórmula (V) en lugar de a través de alquilación reductiva por medio de aldehídos y ácido fórmico. En el bloqueo de grupos amino primarios por medio de alquilación reductiva se forman grupos amino secundarios, mientras que en la reacción con una dicetona **K1** o **K2** los grupos amino primarios están bloqueados de modo que ya no presentan reactividad frente a grupos epóxido. Sin embargo, sorprendentemente, las composiciones de endurecedor **H1** descritas son tan convenientemente apropiadas a modo de endurecedor en composiciones de resina epoxi como las mezclas de emulsionante-coemulsionante descritas en el documento EP 0 567 831 A1. En este caso, el bloqueo de grupos amino primarios por medio de una dicetona **K1** o **K2** presenta una serie de ventajas frente a la alquilación reductiva descrita en el documento EP 0 567 831 A1. Esto es, la reacción con dicetona es sensiblemente más rápida, lo que significa un tiempo de producción de un correspondiente endurecedor diluible en agua acortado en gran medida. Además, en la reacción con dicetona no se produce CO₂, que puede formar sales de carbonato y carbamato que interfieren con grupos amino primarios, como es el caso en la alquilación reductiva en el documento EP 0 567 831 A1. El agua producida en la reacción con las dicetonas **K1** o **K2** no interfiere en el caso de un empleo como endurecedor diluible en agua.
- 40
- 45
- 50

- Adicionalmente a al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), la composición de endurecedor, en especial la composición de endurecedor **H1**, contiene preferentemente además
- 55

(b) al menos un aducto **AD** constituido por al menos una poliamina **A3** con al menos dos grupos amino en forma de grupos amino primarios o secundarios y al menos un poliepóxido **E** con un peso equivalente de epoxi (EEW) de 65 a 500 g/Eq, presentando el aducto **AD** grupos amino terminales primarios y/o secundarios,

5 (c) en caso dado al menos una poliamina **A4** con al menos dos grupos amino en forma de grupos amino primarios o secundarios, y

(d) en caso dado agua.

Tal composición de endurecedor preferente se denomina composición de endurecedor **H2** en lo sucesivo.

10 La composición de endurecedor **H2** contiene preferentemente una mezcla de un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb), como se describieron anteriormente. Tal mezcla puede desarrollar una acción autoemulsionante en la composición de endurecedor en el caso de mezclado con agua.

En este caso, el compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) se presenta ventajosamente en una cantidad de 0,5 a 1,5 partes en peso, respecto a 1 parte en peso de compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb).

15 Además, en la composición de endurecedor **H2** está presente un aducto **AD**. Para la producción de un aducto **AD** apropiado, en una forma de realización, como poliamina **A3** son apropiadas las mismas poliaminas que se mencionaron ya anteriormente como poliaminas **A1** con al menos dos grupos amino primarios. En otra forma de realización, como poliamina **A3** son apropiadas las mismas poliaminas que se mencionaron ya como aminos **A2** con un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario. En otra forma de realización, como poliamina **A3** son apropiadas poliaminas con al menos dos grupos amino secundarios, en especial N,N'-dibutiletildiamina; N,N'-di-terc-butil-etildiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletilamino)-3-(1-metiletilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jesdlink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-alkilamino)-ciclohexil)-metano, polieteraminas N-alkiladas con 4,4'-trimetildipiperidina, a modo de ejemplo los tipos de Jeffamine® SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (de Huntsman).

25 Como poliamina **A3** para la producción de un aducto **AD** son preferentes aquellas que se seleccionan a partir del grupo constituido por una parte por diaminas de polioalquileno de la Fórmula (VIII) con un peso molecular como máximo de 1000 g/mol, preferentemente Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; polieteramina D 230, polieteramina D 400, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400 o PC Amine® DA 650, así como, por otra parte, isoforondiamina (IPDA), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-xililendiamina (meta-xililendiamina o MXDA), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), N-etil-1,3-propanodiamina y N-ciclohexil-1,3-propanodiamina.

30 Para la producción de un aducto **AD** apropiado, como poliepóxido **E** son apropiados y también preferentes los mismos poliepóxidos que se describen ya para la producción de un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II), en especial los diepóxidos **E1** mencionados.

35 Un aducto **AD** especialmente apropiado es el aducto constituido por dos moles de poliamina **A3** con dos grupos amino en forma de grupos amino primarios y secundarios y un mol de diepóxido **E1**.

El aducto **AD** se presenta en la composición de endurecedor **H2** ventajosamente en una cantidad de 0,5 a 1,5 partes en peso, respecto a 1 parte en peso de compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II).

40 Como poliamina **A4** son apropiadas las mismas poliaminas que se mencionaron ya como poliaminas **A3** para la producción de un aducto **AD**, así como también las denominadas poliamidoaminas. Se denomina poliamidoamina el producto de reacción de un ácido carboxílico mono- o polivalente, o bien sus ésteres o anhídridos, y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática, empleándose la poliamina en exceso estequiométrico. Como ácido carboxílico polivalente se emplea habitualmente un denominado ácido graso dímero, y como poliamina se emplea habitualmente una polialquilenammina, como por ejemplo TETA. Son poliamidoaminas disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, Versamid® 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur® 223, 250 und 848 (de Huntsman), Euretek® 3607, Euretek® 530 (de Huntsman), Beckopox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec).

Como poliamina **A4** puede estar presente la misma poliamina que la poliamina **A3** empleada para la producción de un aducto **AD**, a modo de ejemplo empleándose un exceso de poliamina **A3** en la reacción con el poliepóxido **E**, de modo que tras la reacción de todos los grupos epóxido aún está presente poliamina **A3** no transformada.

50 Como poliamina **A4** son preferentes más bien poliaminas, en especial seleccionadas a partir del grupo constituido

por isoforondiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-xililendiamina (meta-xililendiamina o MXDA) y 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina).

5 La poliamina **A4** se presenta en la composición de endurecedor **H2** ventajosamente en una cantidad de 0,01 a 0,5 partes en peso, respecto a 1 parte en peso de la suma del compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) y del aducto **AD**.

La composición de endurecedor **H2** contiene preferentemente agua, en especial en una cantidad de un 20 a un 90 % en peso, respecto a la composición de endurecedor total.

10 De modo especialmente preferente, la composición de endurecedor **H2** contiene al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa), al menos un **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb), al menos un aducto **AD**, al menos una poliamina **A4** y agua.

La producción de una composición de endurecedor **H2** se puede efectuar en cualquier orden.

15 En un procedimiento de producción preferente, un procedimiento de una etapa, se dispone al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) y se produce en éste – casi como un disolvente – el aducto **AD**. La producción del aducto **AD** se efectúa ventajosamente a temperatura elevada, a modo de ejemplo a una temperatura en el intervalo de 60 a 120°C. A continuación se añade una poliamina **A4** a la mezcla de reacción. Y finalmente se diluye la mezcla de reacción con agua hasta que se ha alcanzado el contenido en cuerpo sólido deseado, a modo de ejemplo un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de un 10 a un 80 % en peso.

20 Frente a un agente de endurecimiento como se describe en el documento EP 0 567 831 A1, la composición de endurecedor aquí descrita presenta la gran ventaja de que la producción del compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) es sensiblemente más rápida que la producción de emulsionante y coemulsionante descrita en el documento EP 0 567 831 A1.

La composición de endurecedor **H2** puede contener otras sustancias en forma de adyuvantes y aditivos.

25 La composición de endurecedor **H2** contiene preferentemente agua y presenta un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de un 10 a un 80 % en peso. Tal composición de endurecedor se denomina composición acuosa de endurecedor **HW** en lo sucesivo.

30 Un composición acuosa de endurecedor **HW** se presenta en forma de una emulsión. En este caso, el compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) puede tener una acción emulsionante, en especial si está presente al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) y al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb). La apariencia de la emulsión depende de la finura de las gotitas de emulsión. Las emulsiones finamente divididas (microemulsiones) son claras o ligeramente opalescentes, y presentan típicamente el efecto Tyndall, mientras que las de división gruesa (macroemulsiones) presentan una apariencia turbia a lechosa. Las microemulsiones presentan partículas que están en el orden de magnitud de la luz visible o son menores. Una microemulsión presenta típicamente un tamaño de partícula medio de menos de 100 nm.

35 La composición acuosa de endurecedor **HW** se presenta preferentemente como microemulsión en un amplio intervalo de temperaturas, en especial en el intervalo entre 0 y 50 °C.

La composición acuosa de endurecedor **HW** presenta típicamente una viscosidad relativamente reducida, de modo que ésta es convenientemente manejable a temperatura ambiente.

40 Una composición acuosa de endurecedor **HW** preferente que contiene, además de agua, al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa), al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb), al menos un aducto **AD** y al menos una poliamina **A4**, se presenta en forma de una emulsión estable termodinámicamente, y presenta una apariencia clara a ligeramente turbia. Tal composición acuosa de endurecedor **HW** se puede diluir ulteriormente mediante simple introducción con agitación de agua. Típicamente, tal composición acuosa de endurecedor es estable al almacenaje hasta una temperatura de alrededor de 50°C. En este caso, "estable al almacenaje" designa el estado en el que la composición acuosa de endurecedor no coalesce, es decir, no muestra separación de fases durante el almacenaje, y sigue siendo empleable del modo descrito. La estabilidad al almacenaje hasta 50°C es una propiedad importante, que rara vez se cumple por las resinas epoxi acuosas según el estado de la técnica.

Una de las composiciones de endurecedor descritas se emplea ventajosamente como componente de una composición de resina epoxi, actuando ésta como endurecedor para al menos una resina epoxi.

50 Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es una composición de resina epoxi de dos o tres componentes, constituida por un componente endurecedor **C1** y un componente resínico **C2**, y en caso dado un

componente **C3** ulterior.

La composición de resina epoxi de dos o tres componentes se puede emplear en especial como pegamento, masa de sellado, masa de colada, revestimiento, pavimento, pintura, barniz, imprimador o capa de imprimación, preferentemente como revestimiento, en especial como revestimiento para suelos.

- 5 En una primera forma de realización, la composición de resina epoxi está constituida por un componente endurecedor **C1** y un componente resínico **C2**.

El componente endurecedor **C1** contiene al menos una composición de endurecedor como se describieron anteriormente.

El componente resínico **C2** contiene al menos una resina epoxi.

- 10 En este caso son apropiadas como resinas epoxi las resinas epoxi habituales en la química epoxi, como por ejemplo

- un poliepóxido **E**, como se citó ya anteriormente;
- una resina sólida de bisfenol-A, -F o -A/F, que presenta una estructura similar a la de las resinas líquidas de la Fórmula (IX) ya citadas como poliepóxido **E**, pero que en lugar del índice *s* presenta un valor de 2 a 12, y además presenta una temperatura de transición vítrea por encima de 25°C;

- 15 - una de las citadas resinas epoxi, que presenta modificación hidrófila mediante la reacción con al menos un polioxialquilenpoliol.

Como resina epoxi son preferentes resinas sólidas o líquidas de bisfenol-A, -F o -A/F, como las que se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, de Dow, Huntsman y Hexion.

- 20 La resina epoxi puede contener un denominado diluyente reactivo. Como diluyentes reactivos son apropiados mono- y poliepóxidos, como por ejemplo los glicidiléteres de fenoles mono- o polivalentes y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, como en especial los poliglicidiléteres de di- o polioles ya citados como poliepóxidos alifáticos o cicloalifáticos **E**, así como además, en especial, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, 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, disponibles comercialmente como Erysis® GE-7, o bien Erysis® GE-8 (de CVC). La adición de un diluyente reactivo a la resina epoxi ocasiona una reducción de la viscosidad, así como – en estado endurecido de la composición de resina epoxi – una reducción de la temperatura de transición vítrea y de los valores mecánicos.

- 25 Si el componente endurecedor **C1** contiene una composición acuosa de endurecedor **HW**, el componente resínico **C2** contiene preferentemente una denominada "resina epoxi emulsionable" o una dispersión acuosa de resina epoxi. Además de agua, una dispersión de resina epoxi contiene preferentemente al menos una resina epoxi, como se citó anteriormente, y además al menos un emulsionante, en especial un emulsionante no iónico, a modo de ejemplo un poliglicoléter de alquilo o alquilarilo, en especial un alquilfenol polialcoxilado, como alquilfenoxipoli(etileno)etanol, a modo de ejemplo un poliaducto de nonilfenol y óxido de etileno, que contiene hasta 30 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol.

- 35 Son dispersiones de resina epoxi comerciales, a modo de ejemplo, Sika® Repair/Sikafloor® EpoCem® Modul A (de Sika Schweiz AG), Araldite® PZ 323, Araldite® PZ 756/67, Araldite® PZ 3961 (de Huntsman), XZ 92598.00, XZ 92546.00, XZ 92533.00 (de Dow), Waterpox® 1422, Waterpox® 1455 (de Cognis), Beckopox® EP 384w, Beckopox® EP 385w, Beckopox® EP 386w, Beckopox® EP 2340w, Beckopox® VEP 2381w (de Cytec).

- 40 Las dispersiones de resina epoxi presentan habitualmente un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de un 40 – 65 % en peso.

Una resina epoxi emulsionable contiene preferentemente al menos un emulsionante, como se mencionó ya anteriormente como componente de una dispersión de resina epoxi.

Son resinas epoxi emulsionables comerciales, a modo de ejemplo, Araldite® PY 340 y Araldite® PY 340-2 (de Huntsman), Beckopox® 122w y Beckopox® EP 147w (de Cytec).

- 45 Tanto el componente endurecedor **C1** como también el componente resínico **C2** pueden contener otros adyuvantes y aditivos, como por ejemplo

- diluyentes, disolventes o agentes filmógenos auxiliares no reactivos, como tolueno, xileno, metiletilcetona, 2-etoxietanol, acetato de 2-etoxietilo o alcohol bencílico, etilenglicol, dietilenglicolbutiléter,

ES 2 702 821 T3

dipropilenglicolbutiléter, etilenglicolbutiléter, etilenglicolfeniléter, N-metilpirrolidina, propilenglicolbutiléter, propilenglicolfeniléter, bisfenoles y resinas fenólicas, difenilmetano, diisopropilnaftalina, fracciones de petróleo, como por ejemplo tipos de Solvesso® (de Exxon), resinas de hidrocarburo aromáticas, sebacatos, ftalatos, fosfatos y sulfonatos orgánicos, y sulfonamidas;

- 5 - diluyentes reactivos y agentes de extensión, a modo de ejemplo reactivos que contienen grupos epóxido, como se mencionaron anteriormente, aceite de soja epoxidado, butirolactona, trifenilfosfito, así como además poliamidas, polímeros con grupos carboxilo, isocianatos, siliconas que presentan grupos reactivos, polisulfuros, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo y poliuretanos;
- 10 - polímeros, como por ejemplo poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), copolímeros de estireno-butadieno, 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;
- polímeros termoplásticos, como polietersulfona, polieterimida y betún;
- 15 - cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio molturado o precipitado, que están revestidos, en caso dado, con ácidos grasos, en especial estearatos, barita (espato pesado), talcos, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, dolomita, volastonita, caolines, mica (silicato de potasio-aluminio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, cementos, yesos, cenizas volantes, hollín, grafito, polvo metálico, como aluminio, cobre, hierro, cinc, plata o acero, polvo de PVC o esferas huecas;
- 20 - fibras, a modo de ejemplo de material sintético o vidrio;
- pigmentos, en especial dióxido de titanio u óxidos de hierro;
- aceleradores que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, a modo de ejemplo ácidos o compuestos hidrolizables para dar ácidos, a modo de ejemplo 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-docecilbencenosulfónico, sulfonatos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo ácido fosfórico o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido citados anteriormente; además de aminas terciarias, como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, bencildimetilamina, α -metilbencildimetilamina, 2-(dimetilaminometil)-fenol o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, trietanolamina, dimetilaminopropilamina, sales de tales aminas terciarias, así como sales amónicas cuaternarias, como por ejemplo cloruro de benciltrimetilamonio;
- 25 - modificadores de reología, como en especial agentes espesantes, por ejemplo filosilicatos, como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliureanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirógenos, éteres de celulosa y polioxietilenos con modificación hidrófoba;
- 30 - agentes adhesivos, a modo de ejemplo organoalcoxisilanos, como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, o los correspondientes organoalcoxisilanos con grupos etoxi en lugar de metoxi;
- 35 - estabilizadores contra calor, luz o radiación UV;
- sustancias ignífugas;
- sustancias tensioactivas, como por ejemplo agentes humectantes, agentes eluyentes, agentes de ventilación o antiespumantes;
- biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico.
- 45 El componente endurecedor **C1** y el componente resínico **C2** se pueden almacenar en un envase o dispositivo apropiado, como por ejemplo un barril, un bidón, una bolsa, un cubo, una caja, un cartucho o un tubo, durante varios meses hasta un año y más tiempo antes de su aplicación, sin que éstos se modifiquen en sus propiedades respectivas en una medida relevante para su empleo.

5 La proporción de mezcla entre el componente endurecedor **C1** y el componente resínico **C2** se selecciona preferentemente de modo que los grupos del componente endurecedor **C1** reactivos frente a grupos epóxido están en una proporción apropiada respecto a los grupos epóxido del componente resínico **C2**. Antes del endurecimiento están presentes convenientemente 0,7 a 1,5, preferentemente 0,9 a 1,1 equivalentes de hidrógenos de HN activos frente a grupos epóxido por equivalente de grupos epóxido.

La proporción de mezcla entre el componente endurecedor **C1** y el componente resínico **C2** en partes en peso se sitúa habitualmente en el intervalo de 1:10 a 10:1.

10 Antes de o durante la aplicación, ambos componentes se mezclan entre sí por medio de un procedimiento apropiado. El mezclado se puede efectuar de manera continua o discontinua. Si el mezclado se efectúa antes de la aplicación, se debe procurar que no transcurra mucho tiempo entre el mezclado de los componentes y la aplicación, ya que de este modo se pueden producir trastornos, como por ejemplo un desarrollo retardado o incompleto de la adherencia a la superficie de cuerpo sólido.

15 Con el mezclado comienza la reacción de endurecimiento. Los hidrógenos de NH presentes en la composición de resina epoxi, reactivos frente a grupos epóxido, reaccionan con grupos epóxido presentes, mediante lo cual la composición se endurece finalmente. Por consiguiente, la presente invención describe también una composición endurecida, que se obtiene mediante un mezclado de los componentes de una composición de resina epoxi de dos o tres componentes, como se describió anteriormente.

La aplicación y el endurecimiento se efectúan ventajosamente a temperaturas en el intervalo de 5 a 50 °C.

20 El endurecimiento se efectúa de manera rápida y completa. La velocidad de endurecimiento es dependiente de la temperatura ambiental y de aceleradores presentes en caso dado. La velocidad de endurecimiento se puede determinar por medio de un denominado aparato de medición de tiempo de secado de Byk Gardner. En este caso se hace pasar una aguja con una velocidad definida sobre una película aplicada sobre las bandas de vidrio, trazándose en primer lugar un denominado "rastros básico" en la película según grado de endurecimiento de la película, efectuándose a continuación un denominado "desgarro pelicular", que se transforma en un denominado "rastros superficial", antes de que la película esté tan seca que la aguja ya no deje un rastro visible. En este caso, se puede denominar "flujo" el momento en el que la composición aplicada ya no fluye correctamente, es decir, el comienzo del surco básico. Se puede denominar "gel suave" el momento en el que comienza el desgarro pelicular. Se puede denominar "gel duro" el momento en el que el desgarro pelicular se transforma en el rastros superficial, y se puede denominar "curado" el momento en el que el rastros superficial desaparece, y la aguja ya no deja un rastro visible.

30 En el endurecimiento de la composición de resina epoxi descrita se producen típicamente películas claras con una superficie lisa y brillo elevado, que presentan una dureza y tenacidad elevadas y una excelente adherencia sobre diversos fondos.

35 La composición de resina epoxi se puede emplear como pegamento, masa de sellado, masa de colada, revestimiento pavimento, pintura, barniz, imprimador o capa de imprimación, pudiendo estar en primer plano propiedades como impermeabilidad al agua, protección anticorrosiva, resistencia a productos químicos y/o dureza y tenacidad elevadas. Su empleo se puede efectuar, a modo de ejemplo, en construcción de edificios o ingeniería civil, en la fabricación o reparación de productos industriales o productos de consumo.

40 En otra forma de realización, la composición de resina epoxi está constituida por un componente endurecedor **C1**, un componente resínico **C2** y un componente **C3** ulterior. En esta forma de realización, el componente endurecedor **C1** contiene preferentemente al menos una composición acuosa de endurecedor **HW**, el componente resínico **C2** contiene preferentemente al menos una dispersión de resina epoxi, y el componente **C3** contiene al menos una sustancia mineral de fraguado hidráulico. Tal composición de resina epoxi se denomina también composición de ECC (ECC para "epoxy cement concrete").

Como sustancia mineral de fraguado hidráulico son apropiados

- 45
- sustancias denominadas tradicionalmente agentes aglutinantes hidráulicos, que son endurecibles con agua también bajo el agua, como cal, y en especial cemento;
 - agentes aglutinantes hidráulicos de manera latente, que fraguan bajo la acción de aditivos con agua, como en especial escorias de altos hornos o cenizas volantes;
- 50
- sustancias que reaccionan únicamente con agua al aire, los denominados agentes aglutinantes no hidráulicos, como en especial yeso, cemento sorel, anhídrita, agentes aglutinantes de magnesia y cal blanca.

Por consiguiente, en el presente documento, además de cementos, en especial también se denominan sustancias de fraguado hidráulico sulfato de calcio en forma de anhidrita, yeso semihidrato o dihidrato, o escorias de altos hornos.

5 La sustancia de fraguado hidráulico es preferentemente un cemento, en especial un cemento según la norma europea EN 197. Como cemento son preferentes cementos Portland, cementos de sulfoaluminato y cementos refractarios, en especial cemento Portland. Mezclas de cementos pueden conducir a propiedades especialmente buenas. Son especialmente preferentes mezclas de al menos un cemento Portland con al menos un cemento de sulfoaluminato o con al menos un cemento refractario. Para un endurecimiento rápido se emplean sobre todo agentes aglutinantes rápidos cementosos, que contienen preferentemente al menos un cemento refractario u otra
10 fuente de aluminato, como por ejemplo clínkers donadores de aluminato, y en caso dado sulfato de calcio en forma de anhidrita, yeso semihidrato o dihidrato y/o hidróxido de calcio.

En caso dado, el componente **C3** contiene otras sustancias, como por ejemplo diversos tipos de arena o harinas de cuarzo, cenizas volantes, pigmentos y adyuvantes y aditivos habituales en la industria del cemento, como por ejemplo licuefactores o aceleradores de fraguado o antiespumantes.

15 El componente **C3** de una composición de ECC se presenta típicamente en forma de polvo, mientras que el componente endurecedor **C1** y el componente resínico **C2** se presentan en forma líquida.

Una composición de ECC se emplea típicamente como revestimiento o mortero de alto valor cualitativo, que son a prueba de humedad, presentan buenas propiedades mecánicas, escasa contracción y buena adherencia, en especial sobre fondos húmedos, a modo de ejemplo como pavimento, capa de bloqueo para la impermeabilización
20 frente a humedad y humidificación, como pintura, mortero adhesivo o pegamento para baldosas, como masa de nivelado, masilla o masa de imprimación. Además, tales composiciones de ECC se distinguen por una resistencia elevada a productos químicos.

La aplicación de las composiciones de resina epoxi descritas se efectúa sobre al menos un sustrato, siendo apropiados como sustrato los siguientes:

- 25
- vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillos, tejas, yeso y piedras naturales, como granito o mármol;
 - metales o aleaciones, como aluminio, acero, hierro, metales no ferrosos, metales galvanizados;
 - cuero, materiales textiles, papel, madera, materiales de madera unidos con resina, materiales compuestos resínicos-textiles y otros denominados compuestos poliméricos;
 - materiales sintéticos, como cloruro de polivinilo (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-
30 estireno (ABS), SMC (Sheet Moulding Compounds), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliésteres, resinas epoxi, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), pudiendo estar tratados superficialmente los materiales sintéticos, de modo preferente por medio de plasma, corona o llama;
 - sustratos revestidos, como metales revestidos con polvo o aleaciones; así como pinturas y barnices.
- 35

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 limpieza físicos y/o químicos, a modo de ejemplo esmerilado, tratamiento con chorro de arena, granallado, cepillado o similares, succionándose
40 ventajosamente los polvos producidos en este caso, así como además el tratamiento con agentes de limpieza o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un imprimador.

Ejemplos

1. Descripción de los métodos de medición

La viscosidad se midió en un viscosímetro cono-placa Rheotec RC30 (diámetro de cono 25 mm, ángulo de cono 1°, distancia vértice del cono-placa 0,05 mm, tasa de cizallamiento 50 s⁻¹). La viscosidad medida a 50°C, o bien a 20°C,
45 se indicó como "η_{50°C}" en la Tabla 1, o bien como "η_{20°C}" en la Tabla 2.

2. Materias primas empleadas

ES 2 702 821 T3

Jeffamine® ED-2003 (Huntsman)	Polioxialquilendiamina a base de polietilenglicol propoxilado, peso molecular medio = 2000 g/mol
Armeen® CD (Akzo Nobel)	Coco-alkilamina (C ₁₂ -amina grasa), peso molecular medio= 200 g/mol
Araldite® GY 250 (Huntsman)	Diglicidiléter de Bisphenol-A, EEW = 187 g/Eq, por lo tanto, peso molecular medio aproximadamente 375 g/mol
N4-amina (BASF)	N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, peso molecular = 174 g/mol
Tetraetilenpentaamina (delamina) ("TEPA")	técnica, peso molecular = 189 g/mol
Bencilamina	Peso molecular = 107 g/mol
2,5-hexanodiona (Wacker)	Peso molecular = 114 g/mol
2,4-pentanodiona (Wacker)	Peso molecular = 100 g/mol
2-etilhexilamina	Peso molecular = 129 g/mol
Dimetilacrilamida	Peso molecular = 99 g/mol
Óxido de butileno	Peso molecular = 72 g/mol
Jeffamine® D-230 (Huntsman)	Polipropilenglicoldiamina, peso molecular medio= 240 g/mol
Isoforondiamina (Evonik) ("IPDA")	1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, peso molecular = 170 g/mol
meta-xililendiamina (Mitsubishi Gas Chem.) ("MXDA")	1,3-bis(aminometil)-benceno, peso molecular = 136 g/mol

3. Producción de composiciones de endurecedor de tipo H1

Ejemplo 1

5 En un matraz esférico se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 200,0 g de Jeffamine® ED-2003 y 20,0 g de Armeen® CD a una temperatura de 90 °C. Bajo agitación conveniente se añadieron lentamente 37,5 g de Araldite® GY 250, procurándose que la temperatura no ascendiera a más de 105°C, y a continuación se agitó ulteriormente la mezcla de reacción durante 2 horas a 90°C. Después se añadieron 11,4 g de 2,5-hexanodiona y se agitó durante 15 min a 90°C. Después se añadieron 52,2 g de N4-amina, a continuación otros 34,2 g de 2,5-hexanodiona a la mezcla de reacción, y se agitó durante 15 min a 90°C. Seguidamente se añadieron otros 60,0 g de Armeen® CD, después 10 otros 112,5 g de Araldite® GY 250, procurándose que la temperatura no ascendiera a más de 105°C. Finalmente se agitó de modo adicional la mezcla de reacción durante 2 horas a 90°C y después se refrigeró.

Se obtuvo una masa amarillenta, sólida a temperatura ambiente, cerácea. Su viscosidad a 50°C y el peso equivalente de NH (calculado) se indican en la Tabla 1. En el presente documento, se denomina peso equivalente de NH el peso equivalente por átomo de hidrógeno unido a un nitrógeno de amina.

15 Ejemplos 2 y 7 y Ejemplos comparativos 8 y 9

ES 2 702 821 T3

5 Los ejemplos **2 a 7**, así como el Ejemplo comparativo **8**, se produjeron análogamente al Ejemplo **1**, empleándose las sustancias de contenido según los datos de la Tabla 1 en el orden indicado. Las cantidades se indican en gramos. En el Ejemplo comparativo **8**, tras la adición de dimetilacrilamida se mantuvo respectivamente un tiempo de reacción de 1 hora en lugar de 15 minutos, antes de efectuar la adición ulterior. En el Ejemplo comparativo **9**, tras la primera adición de óxido de butileno se mantuvo un tiempo de reacción de 14 horas a 60°C en lugar de 15 minutos a 90°C, y tras la segunda adición de óxido de butileno se mantuvo un tiempo de reacción de 3 horas a 60°C, y después 90 minutos a 90°C, antes de efectuar la adición ulterior en cada caso.

10 Todas las composiciones de endurecedor de los Ejemplos **1 a 7** y de los Ejemplos comparativos **8 y 9** se presentaban como masa amarillenta, sólida, cerácea a temperatura ambiente. Éstas se pudieron diluir con agua en estado fundido mediante agitación simple con una espátula, obteniéndose en cada caso un líquido casi claro. El tiempo de producción del Ejemplo comparativo **9** es sensiblemente más largo que el tiempo de producción de las composiciones de endurecedor de los Ejemplos **1 a 7**.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8 (comp.)	9 (comp.)
Jeffamine® ED-2003	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Armeen® CD	20	20	20	-	-	20	20	20	20
Bencilamina	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-
2-Etilhexylamina	-	-	-	-	12,9	-	-	-	-
Araldite® GY 250	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
2,5-hexanodiona	11,4	11,4	-	11,4	11,4	11,4	-	-	-
2,4-pentanodiona	-	-	10	-	-	-	10	-	-
Dimetilacrilamida	-	-	-	-	-	-	-	9,9	-
Óxido de butileno	-	-	-	-	-	-	-	-	7,2
N4-amina	52,2	-	52,2	52,2	52,2	52,2	52,2	52,2	52,2
TEPA	-	56,7	-	-	-	-	-	-	-
2,5-hexanodiona	34,2	34,2	-	34,2	34,2	-	34,2	-	-
2,4-pentanodiona	-	-	30	-	-	30	-	-	-
Dimetilacrilamida	-	-	-	-	-	-	-	29,7	-
Óxido de butileno	-	-	-	-	-	-	-	-	21,6
Armeen® CD	60	60	60	-	-	60	60	60	60
Bencilamina	-	-	-	32,1	-	-	-	-	-

ES 2 702 821 T3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8 (comp.)	9 (comp.)
2-Etilhexilamina	-	-	-	-	38,7	-	-	-	-
Araldite® GY 250	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5
$\eta_{50^{\circ}\text{C}}$ [Pa·s]	6	9	6	16	8	4	4	11	11
Peso eq. de NH [g/Eq]	377	313	373	350	357	374	376	290	284

Tabla 1: composición y propiedades de los Ejemplos 1 a 7 y de los Ejemplos comparativos 8 y 9

4. Producción de composiciones de endurecedor de tipo H2, o bien HW

Ejemplo 10

- 5 En un matraz esférico se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 200 g de la composición de endurecedor del Ejemplo 1, se mezclaron con 126,5 g de Jeffamine® D-230, y se calentó la mezcla de reacción a 90°C bajo agitación. Después se añadieron lentamente bajo agitación 98,5 g de Araldite® GY 250, procurándose que la temperatura no ascendiera a más de 105°C. Finalmente se agitó la mezcla de reacción de manera adicional durante 90 min a 90°C, después se introdujeron con agitación sucesivamente 75 g de isoforondiamina y 489,1 g de agua, y después se refrigeró.
- 10 Se obtuvo un líquido amarillento, claro. La viscosidad a 20°C, el peso equivalente de NH (calculado), el contenido en agua (incluyendo agua formada, en % en peso), y la estabilidad al almacenaje a 50°C se indican en la Tabla 2.

Ejemplos 11 a 17 y Ejemplos comparativos 18 y 19

Los Ejemplos 11 a 17, así como los Ejemplos comparativos 18 y 19, se produjeron análogamente al Ejemplo 10, empleándose las sustancias de contenido según los datos en la Tabla 2. Las cantidades se indican en gramos.

- 15 En todos los ejemplos, excepto en los Ejemplos comparativos 18 y 19, se obtuvo respectivamente un líquido claro. El aspecto se valoró visualmente y se indica en la Tabla 2.

Para la valoración de la estabilidad al almacenaje ("*Estab. almacenaje_{50°C}*") se calentaron las composiciones de endurecedor a 50°C durante 4 semanas. Si en este tiempo no se produjo coalescencia, la composición se denominó estable, o bien "ok", en caso contrario no estable, o bien "no".

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16	17	18 (Comp.)	19 (Comp.)
Cantidad [g]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Ejemplo	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Jeffamine D230	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5
Araldite GY250	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
IPDA	75	-	75	75	75	75	75	75	75	75
MXDA	-	59,8	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 702 821 T3

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16	17	18 (Comp.)	19 (Comp.)
Agua	489,1	473,9	489,1	494,5	488,3	488,5	493,1	490,4	500	500
Contenido en agua	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Aspecto	amarillo claro	lechoso	ligeramente turbio							
$\eta_{20^{\circ}\text{C}}[\text{Pa}\cdot\text{s}]$	35	73	30	16	9	10	18	25	20	30
<i>Lagerstab</i> _{50°C}	Ok	no	Ok							
Eq. de NH [g/Eq]	256	248	249	257	253	254	256,5	256	248	247,5

Tabla 2: composición y propiedades de los Ejemplos 10 a 17 y de los ejemplos comparativos 18 y 19.

5. Producción de composiciones de resina epoxi

Ejemplos 20 a 27 y Ejemplos comparativos 28 y 29

- 5 Las composiciones de endurecedor de tipo **H2**, o bien **HW**, de los Ejemplos 10 a 17 y las composiciones de endurecedor de los Ejemplos comparativos 18 y 19 se mezclaron en las partes en peso indicadas según la Tabla 3 con 50 partes en peso de la dispersión de resina epoxi Sika® Repair/Sikafloor® EpoCem® Modul A (EEW = 288,7 g/Eq, contenido en cuerpo sólido = 62 % en peso; Sika Schweiz AG). Para cada composición mezclada se extendieron una película con un grosor de capa de 76 µm en una placa de vidrio, y una película con un grosor de capa de 500 µm sobre otra placa de vidrio. En éstas se llevaron a cabo las siguientes pruebas:
- 10 Se determinó la velocidad de endurecimiento en una película recién extendida sobre vidrio en un grosor de capa de 76 µm por medio de un aparato de medición de tiempo de secado de BYK-Gardner (método según Beck-Koller): en la Tabla 3, el inicio del rastro básico ("flujo") se denomina "*t_{flujo}*", el inicio del desgarramiento pelicular ("gel suave") se denomina "*t_{gel suave}*", el inicio del rastro superficial ("gel duro") se denomina "*t_{gel duro}*", y el final del rastro superficial ("curado") se denomina "*t_{curado}*".
- 15 Se determinó la dureza como dureza Buchholz en una película extendida sobre una placa de vidrio en un grosor de capa de 500 µm, tras un tiempo de endurecimiento de 30 días a 23°C y un 50 % de humedad relativa (r.F.), por medio de un aparato PIG-Universal de BYK-Gardner.
- 20 Se determinó la adherencia sobre vidrio en una película extendida sobre una placa de vidrio en un grosor de capa de 500 µm. Para la prueba de adherencia se cortó la película varias veces con un cuchillo hasta la placa de vidrio, y se intentó desprender la película de la placa de vidrio con la hoja del cuchillo. Si esto no era posible, la adherencia se consideró "buena".
- 25 Se valoró el aspecto respectivamente en dos películas sobre vidrio con un grosor de capa de 76 µm, o bien 500 µm, y se denominó aspecto (76 µm) y aspecto (500 µm) en la Tabla 3. Los aspectos se denominaron claro ("claro"), turbio ("turbio"), sin defectos ("sd.") y estructurado ("struc."). Se consideran sin defectos películas que son claras, brillantes, y están exentas de adherencia y no presentan ningún tipo de estructura superficial. Se consideran estructuradas películas cuya superficie no es completamente lisa, sino que presenta una ligera piel de naranja.

Los resultados de las pruebas se indican en la Tabla 3.

ES 2 702 821 T3

Ejemplo	20	21	22	23	24	25	26	27	28 (Comp.)	29 (Comp.)
Cantidad	44,3	44,0	43,3	44,3	44,0	44,3	44,3	44,3	43,6	42,6
Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<i>t</i> _{tiujo} [h]	4	3,5	2,5	3	2,5	1,2	3,8	4	n.b.	2,2
<i>t</i> _{gel suave} [h]	5	4,5	3,3	3,7	3	1,7	4,4	4,9	4	3
<i>t</i> _{gel duro} [h]	8,6	7,7	9	7,7	7,1	8,4	9,7	10,2	10	5,6
<i>t</i> _{curado} [h]	13,8	10,8	13	12,8	12,5	12,7	13,8	14,3	>24	12
Aspecto (76 µm)	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	claro, sd.	turbio, struc.	claro, sd.
Aspecto (500 µm)	claro, sd.	casi claro, sd.	turbio	claro, sd.						
Dureza	100	100	100	111	111	111	100	100	95	100
Adherencia	buena	No	buena	buena						

Tabla 3: composición y propiedades de los Ejemplos **20 a 27** y de los Ejemplos comparativos **28 y 29**.

6. Producción de composiciones de ECC

Ejemplo 30

- 5 Se mezclaron 7,2 partes en peso de la composición de endurecedor del Ejemplo **10** con 17,6 partes en peso de agua y 0,19 partes en peso de antiespumante (BYK®-023, BYK-Chemie) (= componente endurecedor). A éste se añadieron 10 partes en peso de Sika® Repair/Sikafloor® EpoCem® Modul A (EEW = 288,7 g/Eq, contenido en cuerpo sólido = 62 % en peso; Sika Schweiz AG) (= componente resínico) y 150 partes en peso de Sikafloor®-81 EpoCem® Komponente C (Sika Schweiz AG) (= polvo que contiene cemento), y se mezcló todo convenientemente.
- 10 De la composición de ECC obtenida se determinaron el tiempo de fraguado según la norma EN 480-2, la medida de expansión según la norma EN 1015-3, así como la resistencia a la presión y la resistencia a la flexotracción en prismas de dimensiones 40×40×160 mm según la norma EN 13892-2, la resistencia al desgarro según la norma EN 13892-8 y la contracción (variación de longitud) en prismas de dimensiones 40×40×160 mm según la norma DIN 52450, tras almacenaje de diferente duración en atmósfera estándar (23 °C, 50 % de humedad relativa). Los resultados se indican en la Tabla 4.

15 Ejemplo 31

Del mismo modo que se describe para el Ejemplo **30** se produjo un mortero de ECC con la composición de endurecedor del Ejemplo **13**, y se probó. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo	30	31
Tiempo de fraguado (comienzo/final) [h]	6,5 / 8,8	6,8 / 10
Medida de expansión (20 min, 23 °C)	353 mm	346 mm

ES 2 702 821 T3

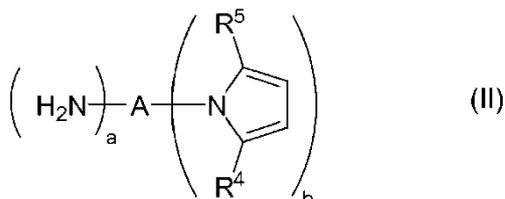
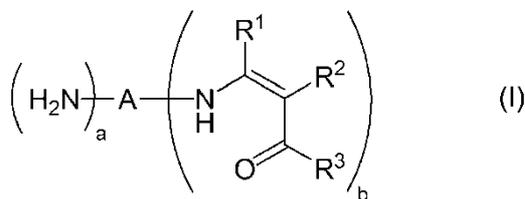
Ejemplo		30	31
Elaborabilidad sobre hormigón		muy buena	muy buena
Valoración de la superficie sobre fondo de hormigón después de 1 d de atmósfera estándar		uniforme, sin grietas	uniforme, sin grietas
Resistencia a la presión	después de 1 d de atmósfera estándar	27,7 MPa	23.0 MPa
	después de 7 d de atmósfera estándar	57,9 MPa	54.3 MPa
	después de 28 d de atmósfera estándar	66,5 MPa	62.3 MPa
Resistencia a la flexotracción	después de 1 d de atmósfera estándar	5,7 MPa	4.8 MPa
	después de 7 d de atmósfera estándar	11,3 MPa	8.7 MPa
	después de 28 d de atmósfera estándar	15,6 MPa	11.9 MPa
Contracción	después de 1 d de atmósfera estándar	-1,30 ‰	- 0.950 ‰
	después de 7 d de atmósfera estándar	-1,80 ‰	- 1.307 ‰
	después de 28 d de atmósfera estándar	- 2,24 ‰	- 1.660 ‰
Adherencia después de 28 d de atmósfera estándar		4,1 MPa	3,4 MPa
	Patrón de rotura	100 % de rotura de hormigón	100 % de rotura de hormigón

Tabla 4: propiedades de los Ejemplos **30** y **31**.

Las composiciones de ECC de los Ejemplos **30** y **31** se pueden elaborar extremadamente bien, presentan muy buenas propiedades mecánicas, y se endurecen con estética superficial impecable.

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II),



5

representando

R¹ y R³, independientemente entre sí, en cada caso un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno, y

10 R² un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono,

o

R² y R¹ conjuntamente un resto hidrocarburo divalente, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado sustituido, con 5 a 8, preferentemente 5 o 6 átomos de Carbono, y R³ un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

15 o R² y R³ conjuntamente un resto hidrocarburo divalente, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado sustituido, con 5 a 8, preferentemente 5 o 6 átomos de Carbono, y R¹ un un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, en cada caso un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, grupos éter o átomos de halógeno;

20 A un resto (a+b)-valente de un aducto de poliamina-poliepóxido tras eliminación de (a+b) grupos amino primarios;

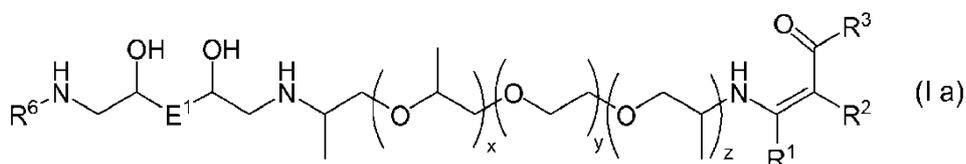
a un número entero de 0 a 4; y

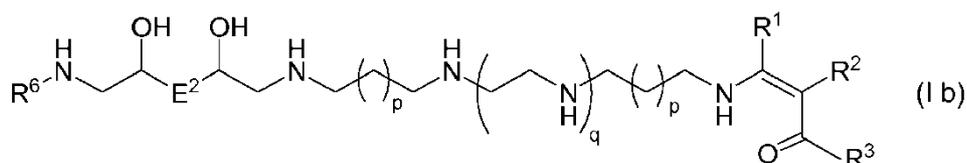
b un número entero de 1 a 4,

con las medidas de que la suma de a y b representa un número entero de 1 a 4, y el poliepóxido que sirve como base del aducto de poliamina-poliepóxido es un poliepóxido **E**, en especial un diepóxido **E1**, y presenta un peso equivalente de epóxido (EEW) de 65 a 500 g/Eq.

25

2.- Compuesto **VB** según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta la Fórmula (Ia) o (Ib),





representando

R⁶ un grupo alquilo o cicloalquilo o arilalquilo, que presenta, en caso dado, grupos éter o amino secundarios;

- 5 E¹ und E², independientemente entre sí, en cada caso el resto de un diepóxido **E1** con un EEW de 65 a 500 g/Eq tras eliminación de dos grupos epóxido;

x un número entero de 0 a 50;

y un número entero de 0 a 100, preferentemente 10 a 50;

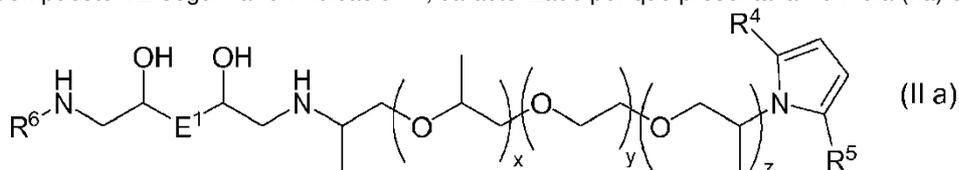
z un número entero de 1 a 50;

- 10 (x+z) un número entero de 1 a 100, preferentemente 1 a 10;

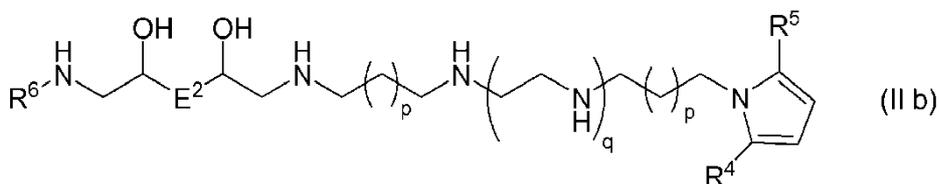
p 0 o 1; y

q 0, 1, 2 o 3.

3.- Compuesto **VB** según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta la Fórmula (IIa) o (IIb),



15



representando

R⁶ un grupo alquilo o cicloalquilo o arilalquilo, que presenta, en caso dado, grupos éter o amino secundarios;

- 20 E¹ und E², independientemente entre sí, en cada caso el resto de un diepóxido **E1** con un EEW de 65 a 500 g/Eq tras eliminación de dos grupos epóxido;

x un número entero de 0 a 50;

y un número entero de 0 a 100, preferentemente 10 a 50;

z un número entero de 1 a 50;

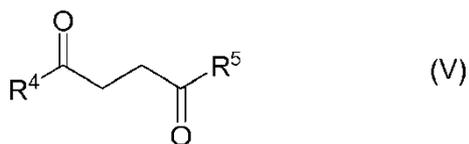
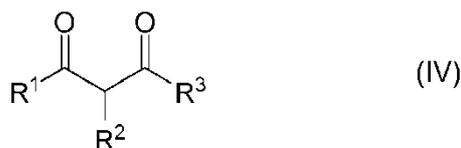
- 25 (x+z) un número entero de 1 a 100, preferentemente 1 a 10;

p 0 o 1; y

q 0, 1, 2 o 3.

4.- Procedimiento para la producción de un compuesto **VB** según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se hacen reaccionar entre sí

- (α) al menos una poliamina **A1** que contiene al menos dos grupos amino primarios,
- 30 (β) en caso dado al menos una amina **A2** que contiene solo un grupo primario,
- (γ) al menos un poliepóxido E con un peso equivalente de epoxi (EEW) de 65 a 500 g/Eq y
- (δ) al menos una dicetona **K1** de la Fórmula (IV) o **K2** de la Fórmula (V),



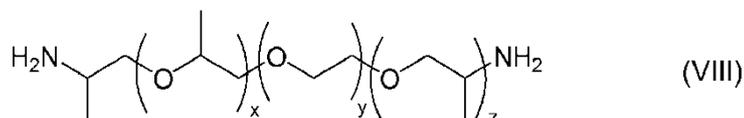
a través de más de una etapa,

- 5 ascendiendo la proporción entre el número de grupos amino primarios y grupos epóxido en especial a 1,25 hasta 2,0,

y empleándose la dicetona **K1** o **K2** en especial en una cantidad de 0,25 a 1,0 equivalente en proporción con los grupos amino primarios en exceso respecto a los grupos epóxido.

- 10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la dicetona **K1** se selecciona a partir del grupo constituido por 2,4-pentanodiona, 3-metil-, 3-etil-, 3-propil-, 3-isopropil-, 3-butil-, 3-terc-butil-, 3-ciclohexil- und 3-fenil-2,4-pentanodiona, 3,5-heptanodiona, 6-metil-3,5-heptanodiona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptanodiona, 2-acetilciclopentanona y 2-acetilciclohexanona, y preferentemente 2,4-pentanodiona.

- 15 6.- Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que la poliamina **A1** se selecciona a partir del grupo constituido por diaminas que contienen grupos éter de la Fórmula (VIII), presentando x, y y z en la Fórmula (VIII) los significados ya citados, en especial con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, y polialquilaminas, en especial dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA), polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades etilamina (la denominada "higher etilenepolyamine", HEPA), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina (N3-amina) y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina).,



20

7.- Composición de endurecedor que contiene

(a) al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (I) o (II) según una de las reivindicaciones 1 a 3.

- 25 8.- Composición de endurecedor según la reivindicación 7, caracterizada por que presenta al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ia) o (IIa) según una de las reivindicaciones 2 a 3, así como al menos un compuesto **VB** de la Fórmula (Ib) o (IIb) según una de las reivindicaciones 2 a 3.

9.- Composición de endurecedor según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que la composición de endurecedor comprende adicionalmente:

- 30 (b) al menos un aducto **AD** constituido por al menos una poliamina **A3** con al menos dos grupos amino en forma de grupos amino primarios o secundarios y al menos un poliepóxido **E** con un peso equivalente de epoxi (EEW) de 65 a 500 g/Eq, presentando el aducto **AD** grupos amino terminales primarios y/o secundarios,

(c) en caso dado al menos una poliamina **A4** con al menos dos grupos amino en forma de grupos amino primarios o secundarios, y

- 35 (d) en caso dado agua.

10.- Composición de endurecedor según la reivindicación 9, caracterizada por que la poliamina **A3** se selecciona a partir del grupo constituido por una parte por polioxilalquilandiaminas con un peso molecular como máximo de 1000

g/mol, y por otra parte isoforondiamina (IPDA), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-xililendiamina (meta-xililendiamina o MXDA), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), N-etil-1,3-propanodiamina y N-ciclohexil-1,3-propanodiamina.

5 11.- Composición de endurecedor según la reivindicación 9 o 10, caracterizada por que la poliamina **A4** se selecciona a partir del grupo constituido por isoforondiamina (IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-xililendiamina (meta-xililendiamina o MXDA) y 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina).

10 12.- Composición de endurecedor según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que la composición contiene agua, en especial en una cantidad de un 20 a un 90 % en peso, respecto a la composición de endurecedor total.

15 13.- Composición de resina epoxi de dos o tres componentes, constituida por un componente endurecedor **C1** y un componente resínico **C2**, y en caso dado un componente **C3** ulterior, conteniendo el componente endurecedor **C1** al menos una composición de endurecedor según una de las reivindicaciones 8 a 12, o estando constituido por ésta; y conteniendo el componente resínico **C2** al menos una resina epoxi, o estando constituido por éste; y conteniendo el componente **C3** al menos una sustancia mineral de fraguado hidráulico, preferentemente cemento, o estando constituido por éste.

14.- Composición endurecida que se obtiene mediante un mezclado de componentes de una composición de resina epoxi de dos o tres componentes según la reivindicación 13.

20 15.- Empleo de un compuesto **VB** según una de las reivindicaciones 1 a 3 como endurecedor para sustancias que presentan al menos dos grupos reactivos frente a grupos NH u OH, y que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por grupos isocianato, isotiocianato, ciclocarbonato, epóxido, episulfuro, aziridina, acrílico, metacrílico, 1-etilnilcarbonilo, 1-propinilcarbonilo, maleimida, citraconimida, vinilo, isopropenilo y alilo.

16.- Empleo de una composición de resina epoxi de dos o tres componentes según la reivindicación 13 como revestimiento, en especial como revestimiento para suelos.