

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 798**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2014** **PCT/EP2014/050714**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014** **WO14121987**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2014** **E 14700657 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2953991**

54 Título: **Composición endurecible con tenacidad a la rotura elevada**

30 Prioridad:

06.02.2013 EP 13154220
28.06.2013 EP 13174322
07.08.2013 EP 13179541

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ORTELT, MARTINA;
FUCHSMANN, DIRK;
LANGKABEL, EIKE;
KOHLSTRAUK, BRITTA y
KARNS, KATHARINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

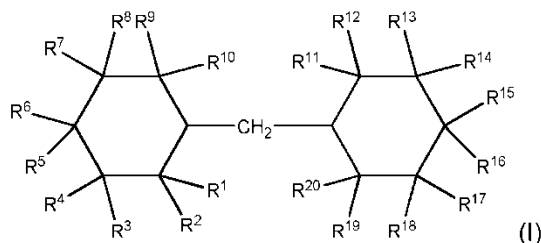
ES 2 720 798 T3

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

Composición endurecible con tenacidad a la rotura elevada

La presente invención se refiere a una composición endurecible o endurecida que comprende al menos una resina epoxi, una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I)



seleccionándose los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

- 10 con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} sea amina; a un empleo de una combinación endurecedora que comprende una diamina alifática y un compuesto de la fórmula (I) para el endurecimiento de resina epoxi; a un procedimiento para el revestimiento de una superficie o para la impregnación de un género textil, que comprende los pasos (a) aplicación y (b) endurecimiento de la composición
- 15 endurecible, así como a una superficie, material compuesto fibroso, revestimiento o pegamento que comprende la composición endurecida.

Las resinas epoxi son componentes de polímeros que contienen dos o más grupos epóxido por molécula. La reacción de estas resinas con una serie de endurecedores lleva a polímeros reticulados, que se requieren industrialmente en gran medida. Estos polímeros pueden ser duroplásticos, y se emplean, a modo de ejemplo, en el

20 sector de ingeniería civil (construcción), especialmente en revestimientos de suelos industriales, sellados y productos de reparación de hormigón, compuestos (materiales compuestos fibrosos), masas de colada, barnices y pegamentos. Se encuentra una sinopsis sobre resinas y endurecedores, así como su empleo en el sector de ingeniería civil, incluyendo sus propiedades, en H. Schuhmann, "Handbuch Betonschutz durch Beschichtungen", editorial Expert 1992, páginas 396 - 428. El empleo de resinas y endurecedores para el sector de compuestos se describe en P.K.Mallick, "Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design", CRC Press, página

25 60 - 76.

Las resinas epoxi no se distribuyen frecuentemente en forma endurecida, reticulada, sino como composición endurecible o componentes individuales de tales composiciones, que se añaden solo por el usuario poco antes del inicio del endurecimiento deseado. Una mezcla endurecible comprende al menos una resina epoxi con al menos dos

30 grupos epóxido reactivos por molécula, así como al menos un endurecedor, en cuyo caso se trata frecuentemente de una o más de una poliamina. Además, para muchas aplicaciones se recomiendan componentes complementarios como sustancias auxiliares, a modo de ejemplo diluyentes reactivos, catalizadores, pigmentos, agentes ignífugos, disolventes, cargas, aditivos o similares. En el estado de la técnica se describen componentes no reactivos apropiados, a modo de ejemplo en M. A. Boyle, C. J. Martin, an J. D. Neuner, Epoxy Resins, Composites, Vol 21, ASM Handbook ASM International, 2001, páginas 78-89.

35

El estado de la técnica enseña que se puede influir decisivamente sobre las propiedades de la composición de resina epoxi endurecida mediante la selección de la amina empleada como endurecedor. El empleo de isoforondiamina (IPD), el endurecedor de amina cicloalifático más extendido, conduce a composiciones endurecidas con temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente elevada, pero también provoca una tenacidad a la rotura

40 relativamente reducida. Por el contrario, el empleo de poliaminas de cadena abierta como endurecedor en la composición endurecida ocasiona una tenacidad a la rotura elevada; no obstante, ésta se acepta con una temperatura de transición vítrea claramente reducida.

Existe una demanda considerable de composiciones de resina epoxi endurecibles con tenacidad a la rotura elevada y temperatura de transición vítrea lo más reducida posible. El aumento de la tenacidad a la rotura no debía ir vinculado además a inconvenientes considerables respecto a las demás propiedades mecánicas de la composición

45 endurecida, como el módulo E, la resistencia a la flexión y la estabilidad a la corrosión y al medio. Finalmente, la

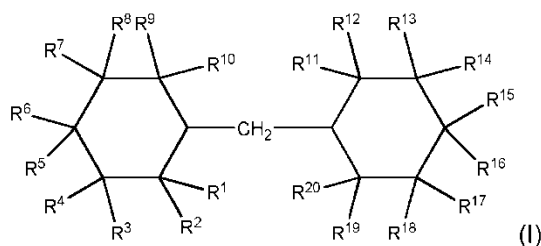
selección del endurecedor de amina tiene influencia sobre propiedades relevantes para la elaborabilidad de la composición aún no endurecida, como la viscosidad o la reactividad.

En el estado de la técnica se muestra especialmente ventajosa la posibilidad de emplear una combinación de dos endurecedores de amina, en especial una poliamina de cadena abierta, como una polieteramina, y de IPD, para el endurecimiento de resinas epoxi. En este caso, el contenido de la poliamina de cadena abierta se puede ajustar de modo que la temperatura de transición vítrea no sobrepase un valor crítico, seleccionable según aplicación. La tenacidad a la rotura resulta de la proporción seleccionada de poliamina de cadena abierta e IPD, pero no puede sobrepasar el valor determinado mediante la cantidad de poliamina de cadena abierta.

A la vista de estos antecedentes, la invención toma como base la tarea de poner a disposición una combinación endurecedora a partir de una poliamina de cadena abierta con un endurecedor de amina adicional, que provoca que la mezcla de resinas epoxi endurecida presente una tenacidad a la rotura especialmente elevada a temperatura de transición vítrea lo más elevada posible, en una composición endurecible con una resina epoxi.

Estas y otras tareas se solucionan mediante el objeto de la presente solicitud, y en especial también mediante el objeto de las reivindicaciones independientes adjuntas, resultando formas de realización de las reivindicaciones subordinadas.

En un primer aspecto, el problema que motiva la invención se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida que comprende al menos una resina epoxi, una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I)



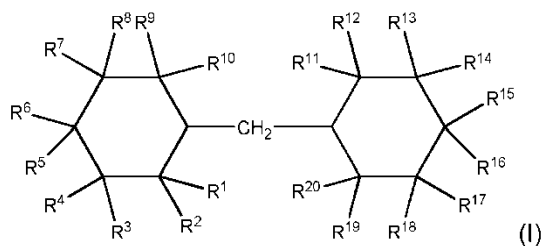
seleccionándose los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} sea amina,

presentando la resina epoxi preferentemente dos grupos epoxi por molécula, y seleccionándose ésta de modo especialmente preferente a partir del grupo que comprende diglicidiléter de bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol F,

presentando la poliamina de cadena abierta preferentemente al menos dos grupos amina primarios en un esqueleto alifático con una cadena de carbono, que está constituida exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

En un segundo aspecto, el problema que motiva la invención se soluciona mediante un empleo de una combinación endurecedora que comprende una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I)



seleccionándose los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

- 5 con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} sea amina,

presentando la poliamina de cadena abierta preferentemente al menos dos grupos amina primarios en un esqueleto alifático con una cadena de carbono, que está constituida exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

- 10 En una primera forma de realización del primer o del segundo aspecto, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} , y siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} .

- 15 En una segunda forma de realización del primer o del segundo aspecto, que representa también una forma de realización de la primera forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} , y siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , y siendo hidrógeno cualquier otro resto.

- 20 En una tercera forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la segunda forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, tratándose de diaminod ciclohexilmetano en el caso del compuesto de la fórmula (I).

- 25 En una cuarta de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la tercera forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, presentando la poliamina de cadena abierta una cadena de carbono sustituida o no sustituida con una longitud total de cuatro a ocho, preferentemente seis átomos de carbono, estando sustituida la cadena de carbono preferentemente con grupos alquilo.

- 30 En una quinta forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la cuarta forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando la poliamina de cadena abierta la fórmula $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$, y siendo z 2 a 12.

En una sexta forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la quinta forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, siendo la poliamina de cadena abierta hexametildiamina o trimetilhexametildiamina.

- 35 En una séptima forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la sexta forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, ascendiendo la proporción ponderal de compuesto de la fórmula (I) respecto a poliamina de cadena abierta al menos a 50 : 50.

- 40 En una octava forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la séptima forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida o un empleo, ascendiendo la proporción ponderal de compuesto de la fórmula (I) respecto a poliamina de cadena abierta al menos a 70 : 30 hasta 90 : 10.

- 45 En una novena forma de realización del primer o del segundo aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la octava forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible o endurecida, seleccionándose la resina epoxi a partir del grupo que comprende resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F, resinas de bisfenol A prolongadas en cadenas con pesos moleculares de 700 a 5000, novolacas epoxidadas, triglicidil-p-aminofenol, tetraglicidilmetilendianilina y diglicidiléster de ácido hexahidroftálico, y tipos cicloalifáticos.

En una décima forma de realización del primer aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la novena forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible, que además comprende al menos otra sustancia seleccionada a partir del grupo que comprende aceleradores de reacción, preferentemente del grupo de ácidos orgánicos o aminas terciarias, diluyentes reactivos, preferentemente del grupo de compuestos epoxídicos mono- o polifuncionales, líquidos a temperatura ambiente, disolventes, pigmentos, agentes ignífugos, cargas y aditivos.

En una undécima forma de realización del primer aspecto, que también representa una forma de realización de la primera a la undécima forma de realización, el problema se soluciona mediante una composición endurecible, que comprende además un diluyente reactivo, ascendiendo la proporción ponderal de resina epoxi respecto a diluyente reactivo a 75 : 25 hasta 95 : 5, preferentemente a 80 : 20 hasta 90 : 10.

En un tercer aspecto, el problema que motiva la invención se soluciona mediante un procedimiento para el revestimiento de una superficie o para la impregnación de un género textil, que comprende los pasos

- (a) aplicación y
- (b) endurecimiento de la composición endurecible según el primer aspecto de la presente invención.

En un cuarto aspecto, el problema que motiva la invención se soluciona mediante una superficie, un material compuesto fibroso, un revestimiento o un pegamento que comprende la composición endurecida según el primer aspecto de la presente invención.

La presente invención se basa en el conocimiento sorprendente de los inventores de que la sustitución de IPD por un compuesto de la fórmula (I), en una composición endurecible con una poliamina de cadena abierta como coendurecedor y con una resina epoxi, conduce a que la composición endurecida presente propiedades materiales claramente más convenientes, en especial una tenacidad a la rotura claramente más elevada, a temperatura de transición vítrea claramente más elevada.

La composición endurecible o endurecida según la invención comprende en primer lugar una resina epoxi. En una forma de realización preferente, el concepto "resina epoxi", como se emplea en este caso, significa un compuesto orgánico con al menos dos grupos epóxido reactivos con endurecedores, preferentemente endurecedores de amina. La resina epoxi se selecciona preferentemente a partir del grupo que comprende resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléteres de bisfenol F, y tipos cicloalifáticos. Los tipos cicloalifáticos son, por ejemplo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilepoxietano o 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano. Otros ejemplos de resinas epoxi empleables según la invención comprenden resinas de bisfenol A prolongadas en cadenas con pesos moleculares de 700 a 5000, novolacas epoxidadas, triglicidil-p-aminofenol, tetraglicidilmetilendianilina y diglicidiléter de ácido hexahidroftálico. En una forma de realización preferente, la resina epoxi comprende al menos dos grupos epóxido, cuyo enlace carbono-carbono no es parte de un anillo alifático mayor en la misma molécula. Según la invención son especialmente preferentes resinas epoxi basadas en bisfenol A y resinas epoxi basadas en bisfenol F. En el estado de la técnica se describen muchos otros epóxidos de cadena abierta apropiados, a modo de ejemplo en el documento US 6,248,204. Tales compuestos se encuentran disponibles en el comercio. En este caso, la composición según la invención también puede comprender más de una resina epoxi. Para el caso de que la composición endurecible, además de los componentes reactivos, contenga otros aditivos, como disolventes o cargas, la proporción de la totalidad de resinas epoxi y endurecedores de amina en la composición asciende preferentemente al menos a un 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 99 por ciento en peso. La resina epoxi presenta preferentemente 1,5 a 2,5, de modo más preferente dos grupos epóxido por molécula. En otra forma de realización preferente se emplea una mezcla que comprende más de una resina epoxi, que presenta en promedio 1,5 a 2,5, de modo más preferente 1,8 a 2,2, del modo más preferente dos grupos epóxido por molécula. En otra forma de realización preferente, la resina epoxi, al menos una, se selecciona a partir del grupo que comprende diglicidiléteres de bisfenol A y diglicidiléteres de bisfenol F.

La composición endurecible o endurecida según la invención comprende como uno de ambos endurecedores de amina esenciales una poliamina de cadena abierta. En una forma de realización preferente, bajo el concepto "poliamina de cadena abierta", como se emplea en este caso, se entiende un compuesto orgánico con al menos dos, de modo preferente exactamente dos grupos amina reactivos con grupos epóxido, que presenta una estructura lineal, siendo posibles sustituciones y ramificaciones, a modo de ejemplo con uno o más de un grupo alquilo. Siempre que la poliamina presente exactamente dos grupos amina, es preferente que al menos uno de ellos sea un grupo amina primario. El esqueleto de la amina de cadena abierta puede ser de naturaleza alifática, pero también se puede tratar de un poliéter o de una poliamina con un esqueleto constituido por una o varias aminas secundarias. En el estado de la técnica se describen otras muchas poliaminas de cadena abierta apropiadas, a modo de ejemplo en el documento US 6,248,204.

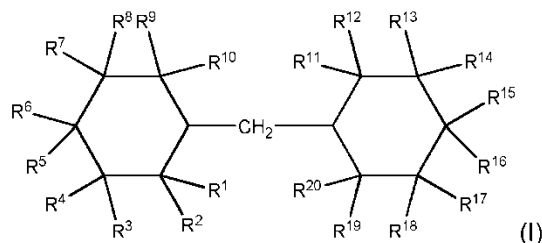
En una forma de realización especialmente preferente, en el caso de la "poliamina de cadena abierta" se trata de un compuesto que comprende al menos dos, de modo preferente exactamente dos grupos amina primarios en un esqueleto alifático, o está constituido por estos grupos amina y el esqueleto alifático, tratándose preferentemente de una cadena de hidrocarburo ramificada o lineal, pero no cíclica, en el caso del esqueleto alifático, y estando constituida la cadena de hidrocarburo exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

En la forma de realización más preferente, en el caso de la poliamina de cadena abierta se trata de hexametilendiamina o trimetilhexametilendiamina. En este caso se puede tratar de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina o, de modo especialmente preferente, de una mezcla de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.

Para la composición endurecible según la invención, la relación entre la proporción de resina epoxi, que comprende la totalidad de resinas epoxi empleadas, y la proporción de endurecedor, que comprende la totalidad de endurecedores de amina empleados, en la composición según la invención se puede seleccionar de modo que los grupos epóxido y los grupos amino se presenten en una relación estequiométrica, pero también en una relación sub- o sobreestequiométrica. Para el caso de que sea deseable una latencia respecto al desarrollo temporal de la reacción, es preferente una relación subestequiométrica, es decir, está presente un exceso de grupos epóxido.

En una forma de realización preferente, como se emplea en este caso, la formulación según la cual una composición endurecible o endurecida "comprende" resina epoxi, endurecedores y otras sustancias, significa que las correspondientes sustancias están contenidas en forma libre, reactiva, en el caso de composición endurecible, es decir, aún no transformada, o aún no completamente, en el caso de composición endurecida, esto significa que los componentes están contenidos en forma transformada como componentes de los polímeros reticulados producidos en el endurecimiento. A modo de ejemplo, las composiciones endurecidas según la invención comprenden también poliaminas de cadena abierta, que ya no presentan grupos amina libres, sino grupos amina transformados con grupos epóxido del componente resínico.

La composición endurecible o endurecida según la invención comprende como segundo de ambos endurecedores de amina esenciales un compuesto de la fórmula (I)



seleccionándose los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} sea amina. En una forma de realización preferente, exactamente un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} es amina, y exactamente un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} es amina. En este caso, en una forma de realización especialmente preferente, todos los restos $R^2, R^4, R^6, R^8, R^{10}, R^{12}, R^{14}, R^{16}, R^{18}$ y R^{20} son hidrógeno.

En la forma de realización más preferente, en el caso del compuesto según la fórmula (I) se trata de diaminod ciclohexilmetano. Diaminod ciclohexilmetano comprende una serie de isómeros diferentes y mezclas de los mismos. En una forma de realización especialmente preferente, en el caso del diaminod ciclohexilmetano se trata de 4,4'-diaminod ciclohexilmetano. Los diferentes isómeros se distribuyen por diversos fabricantes en forma de mezclas con la denominación comercial "PACM", que se pueden emplear como diaminod ciclohexilmetano según la invención y comprenden, a modo de ejemplo, un 15 a un 60 por ciento en peso de trans, trans-diaminod ciclohexilmetano, un 30 a un 60 por ciento en peso de cis, trans-diaminod ciclohexilmetano, un 5 a un 40 por ciento en peso de cis, cis-diaminod ciclohexilmetano, y un 1 a un 10 por ciento en peso de orto, para-diaminod ciclohexilmetano. No obstante, para el empleo según la invención también es apropiado cualquiera de los citados isómeros. De modo

especialmente preferente, según la invención se emplean trans, trans-diaminodieciclohexilmetano o cis, trans-diaminodieciclohexilmetano como compuesto de la fórmula (I). Se pueden emplear mezclas que comprenden isómeros diferentes a trans, trans-diaminodieciclohexilmetano, cis, trans-diaminodieciclohexilmetano, cis, cis-diaminodieciclohexilmetano u orto, para-diaminodieciclohexilmetano. En una forma de realización preferente se emplea una mezcla de isómeros de diaminodieciclohexilmetano como compuesto de la fórmula (I), ascendiendo la proporción de trans, trans-diaminodieciclohexilmetano a un 17 hasta un 24 por ciento en peso y, de modo especialmente preferente, ascendiendo la proporción de isómeros cis, trans-diaminodieciclohexilmetano, cis, cis-diaminodieciclohexilmetano y 2,4-diaminodieciclohexilmetano a un 40 hasta un 45 por ciento en peso, a un 20 hasta un 25 por ciento en peso, o bien a un 10 hasta un 14 por ciento en peso. En el comercio se encuentra disponible una mezcla de isómeros correspondientes bajo el nombre comercial "Vestamin PACM".

Los compuestos de la fórmula (I) se encuentran disponibles en el comercio, o se pueden obtener a partir de los correspondientes precursores aromáticos mediante hidrogenación. En el documento EP 1 519 912 se describe un procedimiento apropiado para la hidrogenación.

La poliamina de cadena abierta presenta preferentemente una cadena de hidrocarburo sustituida o no sustituida con una longitud de cadena de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono, preferentemente 4 a 8, del modo más preferente 6 átomos de carbono. En el caso de una cadena de carbono sustituida, en los sustituyentes se trata preferentemente de sustituyentes alquilo, a modo de ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo e isobutilo.

En el caso de la poliamina de cadena abierta se trata preferentemente de un compuesto de la fórmula $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$, siendo z 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20, preferentemente 2 a 12.

El compuesto de la fórmula (I) y la poliamina de cadena abierta no se emplean preferentemente en cualquier proporción ponderal, sino en una mezcla que comprende predominantemente el compuesto de la fórmula (I). La proporción ponderal de compuesto de la fórmula (I) respecto a la poliamina de cadena abierta asciende preferentemente a más de 50 : 50, preferentemente 60 : 40 a 95 : 5, de modo aún más preferente 65 : 35 a 92,5 : 7,5, del modo más preferente 70 : 30 a 90 : 10. En este caso, en una forma de realización preferente, la proporción de compuesto (I) respecto a poliamina de cadena abierta de 50 : 50 significa que el peso del compuesto (I) en la composición sobrepasa al de la poliamina empleada. A modo de ejemplo, en la composición pueden estar contenidas 51 partes en peso de compuesto (I) y 50 partes en peso de poliamina de cadena abierta.

Además de la resina epoxi, la poliamina de cadena abierta y el compuesto de la fórmula (I), la composición endurecible según la invención comprende preferentemente un diluyente reactivo. El diluyente reactivo puede servir para el ajuste de una viscosidad apropiada para la producción, homogeneización, elaboración o aplicación. El diluyente reactivo se selecciona preferentemente a partir del grupo de compuestos epoxi mono-, bi- o polifuncionales, líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo butilglicidiléter, fenilglicidiléter, glicidiléter o ácido versático, C12-C14-glicidiléter, C13-C15-glicidiléter, p-terc-butil-fenilglicidiléter, 1,6-hexanodiglicidiléter, 1,4-butanodiglicidiléter, neopentilglicidiléter, triglicidiléter de glicerina, poliglicidiléter de pentaeritritol, trimetilolpropanotriglicidiléter y cresilglicidiléter.

Es ventajoso que el diluyente reactivo se emplee en una proporción de mezcla respecto a la resina epoxi en la que la composición contenga una cantidad del mismo suficiente para ser elaborable. La proporción ponderal de resina epoxi respecto a diluyente reactivo asciende preferentemente a 75 : 25 hasta 95 : 5, de modo más preferente a 80 : 20 hasta 90 : 10.

En otra forma de realización preferente, la composición endurecible según la invención comprende al menos un acelerador de reacción, preferentemente del grupo de ácidos orgánicos o aminas terciarias, por ejemplo ácido salicílico, aminoetilpiperazina, tris-(N,N-dimetilaminometil)-fenol. En el estado de la técnica se describen otros aceleradores de reacción apropiados, a modo de ejemplo en el documento US 3,261,809.

En otra forma de realización preferente, la composición endurecible según la invención comprende al menos un disolvente, por ejemplo xileno, acetona o acetato de butilo.

En otra forma de realización preferente, la composición endurecible o endurecida según la invención comprende pigmentos, cargas y/o aditivos.

En el caso de que deban revestir superficies con la composición endurecible o endurecida según la invención, o impregnar géneros textiles con la composición endurecible o endurecida según la invención, en primer lugar se aplica la composición en forma líquida, aún no endurecida, sobre la superficie o el género textil. La aplicación puede ser una puesta en contacto exclusivamente con la superficie, a modo de ejemplo mediante extensión, pero también

un tratamiento del objeto total, a modo de ejemplo mediante inmersión o inundación. La composición endurecible o endurecida es apropiada para el tratamiento de numerosas superficies de diversos materiales. Del mismo modo se pueden impregnar diferentes géneros textiles. En una forma de realización preferente, bajo el concepto "género textil", como se emplea en este caso, se entiende cualquier producto constituido por fibras humectables con una composición de resina epoxi, a modo de ejemplo tejidos, esteras multiaxiales, esteras UD (unidireccionales), cintas UD, materiales no tejidos, como vellones, papeles o esterillas de vidrio cortado y esterillas continuas (roving). Las fibras pueden estar constituidas, a modo de ejemplo, por vidrio, carbón, aramida o basalto, u otras fibras naturales (por ejemplo algodón o cáñamo).

El endurecimiento de la composición endurecible según la invención en el paso b) del procedimiento según la invención se desarrolla bajo condiciones que posibilitan el endurecimiento de la respectiva composición endurecible seleccionada. Estas condiciones se ajustan a la composición concreta, pero el especialista puede encontrar fácilmente condiciones apropiadas en base a su conocimiento o mediante experimentos rutinarios. A modo de ejemplo, temperaturas elevadas y la presencia de aceleradores de reacción favorecen el endurecimiento de la composición. En el estado de la técnica se describen otras vías y factores a considerar para el control del endurecimiento, a modo de ejemplo en Lee & Neville "Handbook of Epoxy resins" McGraw Hill Inc. 1967, Chapter 6 'Characterization of Epoxy-Resin Curing Agent Systems', páginas 6-1 a 6-20.

La presente invención se ilustra además mediante las siguientes figuras y ejemplos no limitantes, cuyas características, formas de realización, aspectos y ventajas adicionales se pueden extraer de la presente invención.

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos muestran que, en el caso de empleo de una combinación de endurecedores según la invención que comprende una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I), se obtienen aumentos especialmente sorprendentes en la tenacidad a la rotura del epóxido endurecido, con valores comparables para otras propiedades materiales, como Tg, resistencias y módulo E. Como poliamina de cadena abierta se emplean trimetilhexametilendiamina (VESTAMIN TMD, mezcla de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina), hexametilendiamina (HDA), o Dytec-A (2-metil-1,5-pentanodiamina) (producto comercial de Invista). Como compuesto de la fórmula (I) se emplea 4,4'-diaminodiclohexilmetano (PACM). Además se emplea VESTAMIN IPD (isoforondiamina) y EPIKOTE Resin 828, diglicidiléter de bisfenol A.

Descripción de ensayo:

En caso necesario, en primer lugar se produce la mezcla de endurecedores (vaso de vidrio, agitador magnético) y se reúne con la proporción de resina epoxi. La preparación se mezcla en un mezclador rápido de tipo DAC600.1 VAC-P de la firma Hauschild en 20 s con 1000 rpm y 100 s con 1500 rpm bajo vacío. La mezcla desgasificada obtenida de este modo se vierte en 2 moldes de acero con las dimensiones 200 x 200 x 6 mm y 200 x 200 x 4 mm, que están precalentados a la temperatura de endurecimiento (en el ejemplo presente a 120°C). Las superficies de los moldes se separaron previamente con el agente separador ACMOScoat 82-7008. A continuación, los moldes cargados con la mezcla resina/endurecedor se dejan durante 30 min a 120°C en una estufa de aire circulante para el endurecimiento. Una vez concluido el endurecimiento, los moldes de fundición se enfrían en el horno desconectado con la puerta abierta. En las placas de 4 mm se determina la temperatura de transición vítrea (Tg) por medio de medición por DSC con una tasa de calefacción de 10 K/min, y la resistencia a la flexión según la norma DIN EN ISO 178. En las placas de 6 mm se determina la tenacidad a la rotura (K1c) en ajuste a la norma ASTM D 5045 (cuerpos de ensayo CT con W= 35 mm), con el método descrito en la solicitud de patente alemana DE 100 23 752.

Resultados:

Formulación	PACM 100 828	PACM / TMD 80:20 828	PACM / TMD 70:30 828	PACM / HDA 80:20 828	PACM / Dytec-A 80:20 828	IPD 100 828	IPD / TMD 80:20 828	TMD 100 828
Composición [g]	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Vestamin PACM	100	80	70	80	80			
Vestamin TMD		20	30				20	100
Vestamin IPD						100	80	
HDA				20				
Dytec A					20			
EPIKOTE828	358	381	393	416	416	441	448	475
Tg (DSC) tras endurecimiento 30' @ 120°C	134°C	130°C	129°C	129°C	134°C	129°C	117°C	104°C
K _{1c} [MN/m ^{3/2}] (endurecimiento 30' @ 120°C)	0,79	0,90	1,00	1,00	1,0	0,64	0,64	1,4
Ensayo de flexión DIN EN ISO 178								
Resistencia a la flexión [Mpa]	110	112	108	101	○	130	113	87
Alargamiento de rotura [%] o dilatación máxima [%]	6,2	6,6	7,0	7,1	○	6,2	5,7	7,1
Módulo E [MPa]	2572	2587	2602	2510	○	2896	2707	2673
Se adquirió HDA de Sigma Aldrich. se adquirió EPIKOTE 828 de Momentive.								

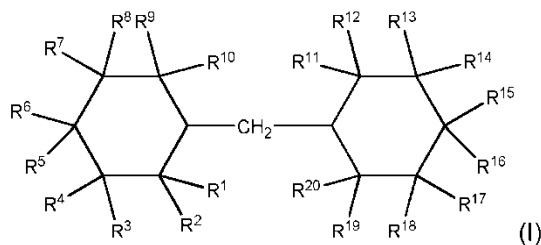
Discusión de los resultados:

5 Era sabido que las formulaciones de resina epoxi endurecidas con Vestamin TMD ofrecen una mayor tenacidad de rotura de las formulaciones endurecidas – no obstante – a baja Tg (ejemplo comparativo 4). En el intento de mejorar la tenacidad a la rotura de composiciones endurecidas con Vestamin PACM y Vestamin IPD mediante formulación apropiada de estos endurecedores con Vestamin TMD se descubrió sorprendentemente que, en el caso de formulaciones basadas en PACM, la tenacidad a la rotura (K1c) y también la dilatación de rotura se pueden aumentar sin que se produzcan pérdidas significativas en la temperatura de transición vítrea. Del mismo modo, la resistencia a la flexión y el módulo E de flexión se mantienen constantes dentro de la variación de ensayo (ejemplos 1 y 2). Se puede observar un efecto similar en el caso de empleo de HDA como poliamina de cadena abierta (ejemplo 3). No obstante, si se produce una mezcla de endurecedores proporcionalmente igual (en este caso 80 : 20 partes en peso) a partir de Vestamin IPD y Vestamin TMD, no se encuentra una mejora de la tenacidad a la rotura, pero sí el claro descenso esperado de las propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea) y mecánicas (ejemplo comparativo 3).

10

REIVINDICACIONES

1.- Composición endurecible o endurecida que comprende al menos una resina epoxi, una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I)



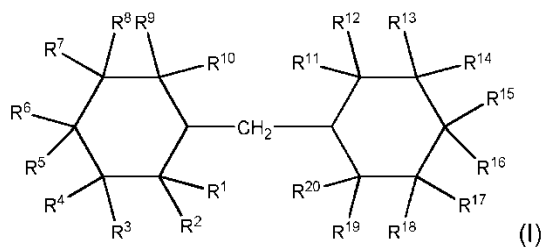
seleccionándose los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

- 10 con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} sea amina,

presentando la resina epoxi preferentemente dos grupos epoxi por molécula, y

estando constituida la poliamina de cadena abierta al menos dos grupos amina primarios en un esqueleto alifático con una cadena de carbono, que está constituida exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

- 15 2.- Empleo de una combinación de endurecedores que comprende una poliamina de cadena abierta y un compuesto de la fórmula (I)



para el endurecimiento de resina epoxi,

- 20 seleccionándose los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , respectivamente y de modo independiente entre sí, a partir del grupo que comprende hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo y amina,

con la condición de que al menos un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} sea amina y al menos un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} sea amina,

- 25 presentando la poliamina de cadena abierta al menos dos grupos amina primarios en un esqueleto alifático con una cadena de carbono, que está constituida exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

3.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 2, siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} , y siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} .

- 30 4.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo amina exactamente un resto del grupo que comprende $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} , y siendo amina exactamente un resto del

grupo que comprende R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} , y siendo hidrógeno cualquier otro resto.

- 5.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 4, tratándose de diaminodieciclohexilmetano en el caso del compuesto (I).
- 5 6.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 5, presentando la poliamina de cadena abierta una cadena de carbono sustituida o no sustituida con una longitud total de cuatro a ocho, preferentemente seis átomos de carbono, estando sustituida la cadena de carbono preferentemente con grupos alquilo.
- 7.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando la poliamina de cadena abierta la fórmula $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$, y siendo z 2 a 12.
- 10 8.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 7, siendo la poliamina de cadena abierta hexametildiamina o trimetilhexametildiamina.
- 9.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 8, ascendiendo la proporción ponderal de compuesto de la fórmula (I) respecto a poliamina de cadena abierta al menos a 50 : 50.
- 15 10.- Composición endurecible o endurecida según la reivindicación 9, ascendiendo la proporción ponderal de compuesto de la fórmula (I) respecto a poliamina de cadena abierta al menos a 70 : 30 hasta 90 : 10.
- 11.- Composición endurecible o endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 10, seleccionándose la resina epoxi a partir del grupo que comprende diglicidiléter de bisfenol A y diglicidiléter de bisfenol F.
- 20 12.- Composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11, que comprende además al menos otra sustancia seleccionada a partir del grupo que comprende aceleradores de reacción, preferentemente del grupo de ácidos orgánicos o aminas terciarias, diluyentes reactivos, preferentemente del grupo de compuestos epoxídicos mono- o polifuncionales, líquidos a temperatura ambiente, disolventes, pigmentos, agentes ignífugos, cargas y aditivos.
- 25 13.- Composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 12, que comprende además un diluyente reactivo, ascendiendo la proporción ponderal de resina epoxi respecto a diluyente reactivo a 75 : 25 hasta 95 : 5, preferentemente a 80 : 20 hasta 90 : 10.
- 14.- Procedimiento para el revestimiento de una superficie o para la impregnación de un género textil, que comprende los pasos
 - (a) aplicación y
 - (b) endurecimiento de la composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 13.
- 30 15.- Superficie, material compuesto fibroso, revestimiento o pegamento que comprende la composición endurecida según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 13.