

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 578**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2018 PCT/EP2018/056133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018 WO18166997**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2018 E 18709027 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021 EP 3596151**

54 Título: **Agente de curado para composiciones de resina de epóxido con bajas emisiones**

30 Prioridad:

**14.03.2017 EP 17160752**

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

**27.10.2021**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)**

**Zugerstrasse 50**

**6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**KASEMI, EDIS;**

**KRAMER, ANDREAS;**

**STADELMANN, URSULA y**

**BURCKHARDT, URS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 870 578 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**

Agente de curado para composiciones de resina de epóxido con bajas emisiones

Ámbito técnico

5 La invención se refiere al ámbito para los agentes de curado para resinas de epóxido y composiciones de resina de epóxido, así como recubrimientos, coberturas y pinturas.

Estado de la técnica

10 Los productos de resina de epóxido adecuados para propósitos de recubrimiento deberían contener tan poco diluyente como fuese posible, y por ello presentar bajas emisiones, a pesar de ello al respecto deberían exhibir una baja viscosidad de modo que sean trabajables bien a temperatura ambiente. Además, después de la aplicación deberían curar tan rápidamente y sin interferencia como fuese posible, también en condiciones de frío y humedad, y al respecto deberían formar una superficie uniforme, brillante y no adherente, sin turbidez, manchas o cráteres. Finalmente, el recubrimiento obtenido debería poseer elevadas dureza y resistencia. Para aplicaciones ópticamente sofisticadas, por ejemplo coberturas de pisos, debería exhibir además un elevado grado de brillo y una baja tendencia al amarillamiento bajo la influencia de la luz.

15 Para tales aplicaciones, a partir del estado de la técnica se conocen agentes de curado a base diaminas cicloalifáticas, como en particular IPDA, que han reaccionado con o se han adicionado parcialmente a resina de epóxido. Sin embargo, estos agentes de curado tienen, dependiendo del grado de la adición, indeseablemente elevada viscosidad y, bajo condiciones de humedad y frío, tienden a dar superficies opacas y exhiben manchas por posterior impacto del agua. Un uso de diaminas como MXDA en la adición hace posibles concretamente viscosidades más bajas, sin embargo eleva la tendencia al amarillamiento bajo la influencia de la luz y/o deteriora la calidad de la superficie, en particular en el curado bajo condiciones de frío y humedad. El documento EP1956034 divulga una composición de agente de curado, que comprende el producto de reacción de lo siguiente: (a) al menos una polialquilenamina alquilada y (b) al menos una resina de poliepóxido modificada con polialquilenpolieterpoliol.

25 Las diaminas primarias parcialmente alquiladas son conocidas como agentes de curado para resinas de epóxido, por ejemplo a partir de los documentos US 6,562,934, US 8,729,213, WO 2014/108306 y WO 2016/023839. Éstas aminas hacen posibles productos de resina de epóxido con bajas emisiones, con buenas propiedades. Típicamente son usadas en forma libre sin presentar adición. También es posible usarlas en forma que presenta adición. Tales productos de adición exhiben incluso una viscosidad comparativamente baja, sin embargo frecuentemente la velocidad de curado y la dureza final alcanzada de los productos de resina de epóxido formulados con ellas, no son suficientemente elevadas.

Presentación de la invención

35 Por ello, es objetivo de la presente invención el suministro de un agente de curado para resinas de epóxido, que permita productos de resina de epóxido con tan baja viscosidad como sea posible, que cure rápidamente a temperatura ambiente y en particular también en el frío, y al respecto haga posibles recubrimientos valiosos con superficies homogéneas, brillantes.

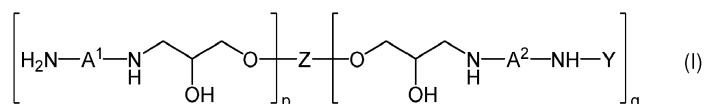
Este objetivo es logrado con el agente de curado de acuerdo con la reivindicación 1. El agente de curado contiene por lo menos una amina de adición mixta de la fórmula (I), que puede ser obtenida a partir de la adición de una mezcla de diamina primaria y otra diamina parcialmente alquilada, con un poliepóxido.

40 El agente de curado de acuerdo con la invención hace posibles productos de resina de epóxido con bajo olor y bajas emisiones, con viscosidad sorprendentemente baja y de modo sorprendente superficies más bonitas, en comparación con agentes de curado a base de las correspondientes aminas de adición preparadas separadamente, en el que el resto de propiedades de los productos de resina de epóxido obtenidos con él, como en particular velocidad de curado, dureza final y tendencia al amarillamiento, son incomparablemente buenas.

45 Otros aspectos de la invención son objetivo de otras reivindicaciones independientes. Las formas de realización de la invención preferidas de modo particular son objetivo de las reivindicaciones dependientes.

Ruta para la ejecución de la invención

Es objetivo de la invención un agente de curado para resinas de epóxido, que contiene por lo menos una amina de adición de la fórmula (I),



50

en la que

A<sup>1</sup> representa un radical alquileo con 6 a 15 átomos de C, que dado el caso exhibe fracciones cíclicas y dado el caso grupos amino secundarios o terciarios,

5 A<sup>2</sup> representa un radical alquileo diferente de A<sup>1</sup> con 2 a 10 átomos de C, Y representa un radical alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de C,

Z representa un radical hidrocarburo con valencia igual a (p+q), que dado el caso exhibe oxígeno de éter, con un peso molecular en el intervalo de 56 a 1,500 g/mol, y

p y q representan independientemente uno de otro 1 o 2 o 3 y (p+q) representa 2 o 3 o 4.

10 Se denomina como "grupo amino primario" un grupo amino que está unido a un radical orgánico individual y porta dos átomos de hidrógeno; como "grupo amino secundario" se denomina un grupo amino, que está unido a dos radicales orgánicos que pueden ser también conjuntamente parte de un anillo, y porta un átomo de hidrógeno; y se denomina como "grupo amino terciario" un grupo amino que está unido a tres radicales orgánicos, que también los dos o los tres pueden ser parte de uno o varios anillos, y no porta hidrógeno.

Como "hidrógeno de amina" se denominan átomos de hidrógeno de grupos amino primarios y secundarios.

15 Como "peso equivalente de hidrógeno de amina" se denomina la masa de una amina o de una composición que tiene amina, que contiene un equivalente mol de hidrógeno de amina.

Los nombres de sustancias que comienzan con "poli" como poliamina, polioli o poliepóxido denominan sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales presentes en sus nombres, por molécula.

20 Como "diluyente" se denomina una sustancia soluble en una resina de epóxido y que baja su viscosidad, que en el curado no se incorpora químicamente en el polímero de epóxido.

Se denomina como "viscosidad" la viscosidad dinámica o viscosidad de cizallamiento, que está definida por la relación entre la tensión de empuje y la tasa de cizallamiento (gradiente de velocidad) y es determinada como se describe en la Descripción o en los Ejemplos de realización.

25 Se denomina como "peso molecular" la masa molar (en gramos por mol) de una molécula. Se denomina como "promedio de peso molecular" el promedio aritmético M<sub>n</sub> de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas, que es determinado usualmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) contra poliestireno como estándar.

Se denomina "temperatura ambiente" a una temperatura de 23 °C.

30 Una línea discontinua en las fórmulas representa en cada caso el enlace entre un sustituyente y el resto de molécula relacionada.

Preferiblemente A<sup>1</sup> representa un radical alquileo con 6 a 12 átomos de C, que exhibe dado el caso fracciones cíclicas y dado el caso grupos amino secundarios o terciarios.

35 De modo particular preferiblemente A<sup>1</sup> es elegido de entre el grupo consistente en 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), 1,4-ciclohexilen-bis(metileno), 1,3-fenilen-bis-(metileno), 1,4-fenilen-bis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 3,6,9,12-tetraaza-1,14-tetradecileno, 3,6,9,12,15-pentaaza-1,17-heptadecileno, 4-aza-2,6-heptileno, 4-aza-1,7-heptileno, 4,7-diaza-1,10-decileno y 7-aza-1,13-tridecileno.

40 De ellos se prefieren 2-metil-1,5-pentileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), 1,4-ciclohexilen-bis(metileno), 1,3-fenilen-bis(metileno), 1,4-fenilen-bis(metileno), (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 4-aza-1,7-heptileno y 4,7-diaza-1,10-decileno. Estos radicales A<sup>1</sup> están disponibles de modo simple y hacen posibles productos de resina de epóxido con curado más rápido y resistencia final muy elevada.

45 En particular A<sup>1</sup> es elegido de entre el grupo consistente en 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3 y 4(2)-metil-1,3-ciclohexileno. Estos radicales A<sup>1</sup> hacen posibles productos de resina de epóxido con tendencia particularmente baja al amarillamiento.

Con máxima preferencia, A<sup>1</sup> representa (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3. Este radical A<sup>1</sup> hace posibles productos de resina de epóxido con una combinación particularmente atractiva de curado rápido, elevada resistencia final y buena calidad de la superficie.

Preferiblemente A<sup>2</sup> representa un radical alquileo con 2 a 6, en particular 2 o 3, átomos de C. Estos radicales A<sup>2</sup> hacen posibles productos de resina de epóxido con viscosidad particularmente baja y superficies particularmente bonitas.

Preferiblemente A<sup>2</sup> es elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etileno, 1,2-propileno y 2-metil-1,5-pentileno.

- 5 De modo particular preferiblemente A<sup>2</sup> representa 1,2-etileno o representa 1,2-propileno, en particular representa 1,2-propileno. Estos radicales A<sup>2</sup> hacen posibles productos de resina de epóxido con muy particularmente buena facilidad para ser trabajados, de modo particular curado más rápido, superficies de modo particular más bonitas y tendencia particularmente baja al amarillamiento.

- 10 En una forma de realización preferida de la invención, A<sup>2</sup> representa 1,2-propileno y A<sup>1</sup> es elegido de entre el grupo consistente en 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexileno-bis(metileno), 1,4-ciclohexileno-bis(metileno), 1,3-fenileno-bis(metileno), 1,4-fenileno-bis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 3,6,9,12-tetraaza-1,14-tetradecileno, 3,6,9,12,15-pentaaza-1,17-heptadecileno, 4-aza-2,6-heptileno, 4-aza-1,7-heptileno, 4,7-diaza-1,10-decileno y 7-aza-1,13-tridecileno.

- 15 Preferiblemente A<sup>1</sup> representa al respecto 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexileno-bis(metileno), (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3 o 4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, en particular representa (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3.

Preferiblemente Y representa un radical alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 3 a 10 átomos de C.

- 20 En una forma de realización preferida Y representa un radical alquilo con 6 a 10 átomos de C, en particular representa 2-etilhexilo. Un agente de curado tal tiene una viscosidad muy particularmente baja y con ello hace posibles productos de resina de epóxido con particularmente buena facilidad para ser trabajados.

En otra forma preferida de realización, Y representa 2-feniletilo. Un agente de curado tal está disponible de modo particularmente fácil.

En una forma de realización preferida de modo particular, Y representa un radical de la fórmula



en la que

R<sup>1</sup> representa un radical hidrógeno o metilo o fenilo, y

- 30 R<sup>2</sup> representa un radical cicloalquilo o arilo con anillo de cinco o seis o siete miembros con 4 a 7 átomos de C, el cual dado el caso está sustituido con alquilo.

Preferiblemente R<sup>1</sup> representa un radical hidrógeno o metilo, en particular representa un radical hidrógeno.

Preferiblemente R<sup>2</sup> representa ciclohexilo, fenilo o 1-naftilo.

De modo particular preferiblemente Y es elegido de entre el grupo consistente en 2-etilhexilo, 2-feniletilo, ciclohexilmetilo, bencilo, 1-feniletilo y 1-naftilmetilo.

- 35 De modo muy particular preferiblemente Y representa bencilo, 1-feniletilo o 1-naftilmetilo, con máxima preferencia representa bencilo. Un agente de curado tal tiene de modo particular baja viscosidad y hace posible de modo particular productos de resina de epóxido que se dejan trabajar particularmente bien, con curado más rápido y superficies particularmente bonitas.

- 40 Preferiblemente Z representa un radical hidrocarburo con valencia de dos, tres o cuatro, que dado el caso exhibe oxígeno de éter, con un peso molecular en el intervalo de 56 a 1,000, en particular 56 a 500, g/mol.

De modo particular preferiblemente Z representa el radical de un arilglicidiléter con valencia de dos, tres o cuatro después de la eliminación de los grupos glicidoxi. Un agente de curado tal hace posibles productos de resina de epóxido con curado más rápido, dureza más elevada y superficies bonitas.

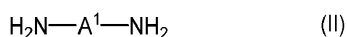
- 45 En particular Z representa el radical de bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter, bisfenol-A/F-diglicidiléter o glicidiléteres de Novolak después de la eliminación de los grupos glicidoxi.

Al respecto Z se deriva preferiblemente de resina líquida de bisfenol-A, resina líquida de bisfenol-F, resina líquida de bisfenol-A/F o glicidiléteres de fenol-Novolak con un promedio de funcionalidad en el intervalo de 2.5 a 3.8.

De modo muy particular preferiblemente Z representa el radical de bisfenol-A-diglicidiléter después de la eliminación de los grupos glicidoxi. Un agente de curado tal tiene una viscosidad particularmente baja.

Preferiblemente (p+q) representa 2. Con ello p y q representan preferiblemente en cada caso 1.

- 5 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación del agente de curado descrito, caracterizado porque una mezcla de aminas que contiene por lo menos una amina de la fórmula (II) y por lo menos una amina monoalquilada de la fórmula (III) reacciona con por lo menos un glicidiléter de la fórmula (IV),



en las que A1, A2, Y, Z, p y q exhiben los significados ya mencionados. Una reacción tal es denominada también como "adición".

- 15 En este procedimiento la reacción es conducida preferiblemente entre la mezcla de aminas y el glicidiléter, de modo que los grupos amino primarios están presentes en exceso estequiométrico frente a los grupos epóxido.

Al respecto, preferiblemente la relación molar de la suma de la amina de la fórmula (II) y la amina de la fórmula (III) frente a los grupos epóxido está en el intervalo de 1.5/1 a 15/1, de modo particular preferiblemente 2/1 a 15/1, en particular 2.5/1 a 10/1.

- 20 Preferiblemente la relación en peso entre la amina de la fórmula (II) y la amina de la fórmula (III) está en el intervalo de 5/95 a 95/5, preferiblemente 10/90 a 90/10, en particular 20/80 a 80/20.

Preferiblemente la temperatura para la reacción está en el intervalo de 40 a 120 °C, en particular 60 a 100 °C.

Preferiblemente se coloca previamente la mezcla de aminas y se calienta y luego se dosifica el glicidiléter, en lo cual se cuida que la temperatura de la mezcla de reacción permanezca en el intervalo mencionado de temperatura.

- 25 La amina de la fórmula (II) es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,6-hexanodiamina, 2,2(4),4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis-(aminometil)benceno, 1,4-bis-(aminometil)benceno, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (N<sup>3</sup>-amin), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N<sup>4</sup>-amina) y Bis(hexametilen)triamina (BHMT).
- 30

De modo particular se prefiere TMD, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, IPDA o 2(4)-metil-1,3-diaminociclohexano.

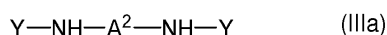
Se prefiere al máximo IPDA.

- 35 La amina de la fórmula (III) es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en N-bencil-1,2-etanodiamina, N<sup>1</sup>-bencil-1,2-propanodiamina o N<sup>2</sup>-bencil-1,2-propanodiamina o una mezcla de ellos, N<sup>1</sup>-(1-feniletil)-1,2-propanodiamina o N<sup>2</sup>-(1-feniletil)-1,2-propanodiamina o una mezcla de ellos, N<sup>1</sup>-(1-naftilmetil)-1,2-propanodiamina o N<sup>2</sup>-(1-naftilmetil)-1,2-propanodiamina o una mezcla de ellos, N-bencil-1,3-propanodiamina, N1-bencil-2-metil-1,5-pentanodiamina o N<sup>5</sup>-bencil-2-metil-1,5-pentanodiamina o una mezcla de ellos, N-bencil-1,6-hexanodiamina, N-bencil-1,3-bis(aminometil)ciclohexano, N-bencil-1,3-bis(aminometil)benceno, N<sup>2</sup>-etilhexil-1,3-bis(aminometil)benceno y N-(2-feniletil)-1,3-bis(aminometil)benceno (constituyente de MXDA estirenizada, obtenible como Gaskamine® 240 de Mitsubishi Gas Chemical).
- 40

De modo particular se prefieren N<sup>1</sup>-bencil-1,2-propanodiamina o N<sup>2</sup>-bencil-1,2-propanodiamina o una mezcla de ellos.

- 45 El glicidiléter de la fórmula (IV) es elegido preferiblemente de entre resinas líquidas de bisfenol-A, resinas líquidas de bisfenol-F, resinas líquidas de bisfenol-A/F y Fenol-Novolaka con un promedio de funcionalidad en el intervalo de 2.5 a 3.8.

Preferiblemente la mezcla de aminas usada en el procedimiento descrito contiene adicionalmente por lo menos una amina dialquilada de la fórmula (IIIa),



en la que A<sup>2</sup> y Y exhiben los significados ya mencionados.

5 Preferiblemente la amina de la fórmula (III) usada en el procedimiento descrito y la amina de la fórmula (IIIa) dado el caso presente adicionalmente son constituyentes de una mezcla de reacción de la alquilación parcial de por lo menos una amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> con por lo menos un agente de alquilación.

Preferiblemente la alquilación es una alquilación reductora, en la que como agente de alquilación se usa un aldehído o cetona e hidrógeno.

Al respecto, el aldehído o la cetona son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en 2-etilhexanal, ciclohexilcarbaldehído, benzaldehído, acetofenona y 1-naftaldehído, en particular benzaldehído.

10 Preferiblemente la alquilación reductora es ejecutada en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores se prefieren paladio sobre carbón (Pd/C), platino sobre carbón (Pt/C), catalizador de Adams o níquel de Raney, en particular paladio sobre carbón o níquel de Raney.

15 En el uso de hidrógeno molecular la alquilación reductora es trabajada preferiblemente en un aparato a presión a una presión de hidrógeno de 5 a 150 bar, en particular 10 a 100 bar. Esto puede ocurrir en un proceso en lote o preferiblemente en un proceso continuo.

La alquilación reductora es ejecutada preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 40 a 120 °C, en particular 60 a 100 °C.

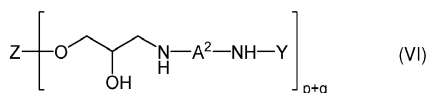
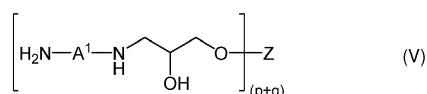
20 En particular para el caso en que A<sup>2</sup> represente un radical alquileo con 2 a 6, en particular 2 o 3, átomos de C, la amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> es usada preferiblemente en exceso estequiométrico frente al aldehído o cetona, y después de la alquilación la amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> que no reaccionó, es eliminada al menos parcialmente de la mezcla de reacción, en particular mediante destilación. En caso de desearse, a continuación la mezcla de reacción puede ser purificada adicionalmente, en particular en lo cual la amina de la fórmula (III) es liberada mediante destilación al menos parcialmente de la amina de la fórmula (IIIa).

25 Preferiblemente el agente de curado de acuerdo con la invención exhibe un contenido de amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, en la cual A<sup>2</sup> representa un radical alquileo con 2 a 6, en particular 2 o 3, átomos de C, menor a 2.5 % en peso, preferiblemente menor a 1 % en peso. Un agente de curado tal hace posibles productos de resina de epóxido con superficies particularmente bonitas.

30 Para el caso en que A<sup>2</sup> represente un radical alquileo con 7 a 10 átomos de C, la amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> subyacente para la alquilación reductora es usada preferiblemente en una cantidad tal que por mol de amina de la fórmula A<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> está presente 1 a 1.8, en particular 1 a 1.5, mol de aldehído o cetona.

Otro objetivo de la invención es el producto de reacción del procedimiento descrito para la fabricación del agente de curado de acuerdo con la invención. En particular este producto de reacción contiene, adicionalmente a la amina de adición de la fórmula (I), por lo menos una amina de la fórmula (II), por lo menos una amina de la fórmula (III), por lo menos una amina de adición de la fórmula (V) y por lo menos una amina de adición de la fórmula (VI),

35



40 en las que A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Y, Z, p y q exhiben los significados ya mencionados.

Además el producto de reacción contiene dado el caso por lo menos una amina de la fórmula (IIIa) y dado el caso por lo menos una amina de adición de la reacción de una amina de la fórmula (IIIa) con el glicidiléter de la fórmula (IV).

45 Adicionalmente, el producto de reacción contiene típicamente cantidades de otras aminas de adición, en particular cantidades de aminas de adición superiores, como surgen por reacción de una amina de la fórmula (II) o (III) con más de un glicidiléter de la fórmula (III).

El agente de curado descrito contiene dado el caso otras aminas, que no corresponden a las aminas de las fórmulas (II) o (III) o (IIIa) usadas para la preparación del producto de adición de la fórmula (I), o a aminas de adición derivadas con ello de la reacción con el glicidiléter de la fórmula (IV).

- 5 El agente de curado descrito contiene dado el caso por lo menos un acelerador. Como aceleradores se prefieren ácidos o compuestos hidrolizables hasta ácidos, aminas terciarias, sales de aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, amidinas, guanidinas, fenoles, bases de Mannich, fosfitos o compuestos que exhiben grupos mercapto, en particular ácidos, aminas terciarias o bases de Mannich. De modo particular se prefieren ácido salicílico o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o una combinación de ellos.
- El agente de curado descrito contiene dado el caso por lo menos un diluyente, en particular bencilalcohol, 2-fenoxietanol, cardanol (de aceite de cáscara de marañón, que contiene como constituyente principal 3-(8,11,14-pentadecatrienil)fenol), fenol estirenolizado o resinas de hidrocarburos aromáticos que tienen grupos fenol, en particular bencilalcohol o cardanol.
- 10 Otro objetivo de la invención es una composición de resina de epóxido que comprende
- un componente de resina que contiene por lo menos una resina de epóxido y
  - un componente de agente de curado que contiene el agente de curado descrito previamente y/o el producto de reacción del procedimiento descrito.
- 15 Como resinas de epóxido son adecuadas las resinas de epóxido técnicas usuales. Éstas son obtenidas del modo y forma conocidos, por ejemplo a partir de la oxidación de las correspondientes olefinas o de la reacción de epichlorhidrina con los correspondientes polioles, polifenoles o aminas.
- Como resinas de epóxido son adecuadas de modo particular las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, denominadas en lo sucesivo como "resina líquida". Estas exhiben una temperatura de transición vítrea por debajo de 25 °C.
- 20 Así mismo son posibles como resinas de epóxido las denominadas resinas sólidas, que exhiben una temperatura de transición vítrea por encima de 25 °C y se dejan desmenuzar hasta polvos que fluyen libremente a 25 °C.
- Como resina de epóxido en el componente de resina se prefiere una resina líquida a base de un bisfenol, en particular un diglicidiléter de bisfenol-A, bisfenol-F o bisfenol-A/F, como son obtenibles comercialmente por ejemplo de Dow, Huntsman o Momentive. Estas resinas líquidas exhiben una viscosidad baja para resinas de epóxido y en el estado curado exhiben buenas propiedades como recubrimiento. Pueden contener cantidades de resina sólida de bisfenol A o glicidiléteres de Novolak.
- 25 El componente de resina puede contener adicionalmente un diluyente de reactivos, en particular un diluyente de reactivos que exhibe por lo menos un grupo epóxido, en particular un glicidiléter de fenoles mono- o polivalentes o alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, en particular butandioldiglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter, polioxipropilenglicoldiglicidiléter, cardanolglicidiléter o glicidiléteres de alcoholes naturales como alquilglicidiléteres C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> o C<sub>13</sub> a C<sub>15</sub>.
- 30 Dado el caso la composición de resina de epóxido contiene otros componentes, en particular sustancias auxiliares y aditivos usados comúnmente en composiciones de resina de epóxido, en particular solventes, diluyentes, agentes auxiliares de formación de película, extensores, polímeros, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, fibras, pigmentos, agentes de modificación de reología, mejoradores de adherencia, estabilizantes contra la oxidación, el calor, la luz o la radiación UV, sustancias ignífugas, sustancias con actividad superficial o biocidas.
- 35 En la composición de resina de epóxido, la relación de la cantidad de grupos reactivos frente a los grupos epóxido, respecto al número de grupos epóxido está preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 1.5, en particular 0.7 a 1.2.
- 40 Los componentes de la resina y el agente de curado de la composición de resina de epóxido son almacenados en cada caso en un contenedor adecuado. Otros constituyentes de la composición de resina de epóxido pueden estar presentes como constituyentes de los componentes de resina o de agente de curado, en lo cual otros constituyentes reactivos frente a los grupos epóxido son preferiblemente un constituyente del componente de agente de curado. Así mismo, es posible que estén presentes otros constituyentes, como otros componentes propios.
- 45 Los componentes pueden ser almacenados, es decir, que pueden ser mantenidos, antes de su uso, durante varios meses hasta un año y más, sin que se modifiquen en sus respectivas propiedades en una medida relevante para su uso.
- Para el uso de la composición de resina de epóxido, se mezclan los componentes justo antes o durante la aplicación.
- 50 La mezcla de los componentes ocurre por medio de un procedimiento adecuado; puede ocurrir de manera continua o en forma de lote. La mezcla ocurre en particular a temperatura ambiente, que está típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a 50 °C, preferiblemente a aproximadamente 10 a 30 °C.
- Con la mezcla de los dos componentes comienza el curado mediante reacción química. Al respecto, los hidrógenos de amina presentes en la composición de la resina de epóxido y otros grupos reactivos frente a los grupos epóxido,

dado el caso presentes, reaccionan con los grupos epóxido mediante su apertura de anillo (reacción de adición). Como resultado principal de esta reacción, la composición polimeriza y finalmente cura.

5 El curado ocurre típicamente a una temperatura en el intervalo de 0 a 150 °C. Preferiblemente ocurre a temperatura ambiente y típicamente se extiende por algunos días a semanas. La duración depende, entre otros, de la temperatura, la reactividad de los constituyentes y su estequiometría así como la presencia de aceleradores.

Con ello, es otro objetivo de la invención obtener una composición curada, a partir del curado de una composición de resina de epóxido, como se describe en el presente documento.

La aplicación de la composición de resina de epóxido ocurre sobre por lo menos un sustrato, en la que son adecuados de modo particular los siguientes:

- 10 - vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, baldosa, yeso o piedras naturales, como granito o mármol;
- metales o aleaciones como aluminio, hierro, acero o metal no ferroso, o metales con superficie refinada o aleaciones como metales zincados o cromados;
- 15 - cuero, textiles, papel, madera, maderas compuestas unidas con resinas, por ejemplo resinas de fenol, de melamina o resinas de epóxido, materiales compuestos de resina-textil u otros denominadas materiales compuestos de polímero;
- plásticos, en particular PVC duro o blando, ABS, policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, resinas de epóxido, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM o EPDM, en los que los plásticos pueden ser tratados dado el caso en su superficie por medio de plasma, corona o llama;
- 20 - plásticos reforzados con fibra, como plásticos reforzados con fibra de carbono (CFK), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFK) o materiales compuestos con moldeo en lámina (SMC);
- sustrato recubiertos, como metales o aleaciones recubiertos con polvo;
- colorantes o barnices.

Los sustratos pueden ser tratados previamente según se requiera, antes de la aplicación de la composición de resina de epóxido.

25 La composición descrita de resina de epóxido es utilizable ventajosamente como matriz reforzada con fibra para plásticos reforzados con fibra (materiales compuestos) como en particular CFK o GFK, o como masa de relleno o resina de fundición, sellador, adhesivo, cobertura, recubrimiento, pintura, barniz, sellado, capa de imprimación o capa base.

30 En particular es utilizable como cobertura o recubrimiento, pintura, barniz, sellado, capa de imprimación o capa base para aplicaciones en la construcción e industria, en particular como cobertura de pisos o recubrimiento de pisos para espacios interiores como oficinas, naves industriales o cámaras frigoríficas, o en ambientes exteriores para balcones, terrazas, estacionamientos, puentes o techos, como recubrimiento protector para hormigón, cemento, metales, plásticos o madera, por ejemplo para el sellado de superficies de estructuras de madera, vehículos, áreas de carga, tanques, silos, pozos, tuberías, líneas de conducción, máquinas o construcciones de acero, por ejemplo de

35 barcos, muelles, plataformas marinas, compuertas, centrales hidroeléctricas, estructuras fluviales, piscinas, generadores eólicos, puentes, chimeneas, grúas o tablestacas, o como imprimación, capa adhesiva, capa base protectora contra la corrosión o para dar carácter hidrófobo a las superficies.

40 En particular es utilizable además como adhesivo, en particular como adhesivo para carrocerías, adhesivo para elementos de sándwich, adhesivo para semiconchas para hojas de rotor en instalaciones de energía eólica, adhesivo para elementos de puentes o adhesivos de anclaje.

Sobre la composición de resina de epóxido parcial o completamente curada puede aplicarse en particular para su uso como recubrimiento, cobertura o pintura, otro recubrimiento, otra cobertura u otra pintura, en las que ésta otra capa puede ser así mismo una composición de resina de epóxido, pero también puede ser otro material, en particular un recubrimiento de poliuretano o de poliurea.

45 De modo particularmente ventajoso se usa la composición descrita de resina de epóxido, como recubrimiento.

50 La composición de resina de epóxido es usada ventajosamente como recubrimiento sobre superficies predominantemente planas o como o pintura, en un procedimiento para el recubrimiento, en el que exhibe una consistencia líquida con baja viscosidad y buenas propiedades de flujo, y en particular es aplicada como recubrimiento que se autonivela o que tiene carácter tixotrópico. Preferiblemente la composición de resina de epóxido exhibe en esta aplicación, inmediatamente después de la mezcla de los componentes de resina y el agente de curado, una viscosidad, medida a 20 °C, en el intervalo de 0.3 a 4 Pa·s, de modo particular preferiblemente 0.3 a 2 Pa·s, en particular 0.3 a 1.7 Pa·s. La composición mezclada es aplicada sobre un sustrato dentro del tiempo de

trabajo, de manera superficial como película delgada con un espesor típico de capa de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 5 mm, típicamente a temperatura ambiente. La aplicación ocurre en particular mediante vertido sobre el sustrato que va a ser recubierto y subsiguiente distribución homogénea con ayuda por ejemplo de una rasqueta o una pala dentada. La aplicación puede ocurrir también con una brocha o rodillo o como aplicación por atomización, por ejemplo como recubrimiento protector contra la corrosión sobre acero.

Del uso de la composición de resina de epóxido surge un artículo que comprende la composición curada, del curado de la composición descrita de resina de epóxido. Al respecto, la composición curada está presente en particular en forma de un recubrimiento.

La composición descrita de resina de epóxido se distingue por propiedades ventajosas. Es baja en olor y en emisiones, de modo particular se deja trabajar bien, humecta bien el sustrato y cura rápidamente y sin perturbación, también en temperaturas ambiente frías. En el curado surgen productos de resina de epóxido cualitativamente superiores con mayor dureza y superficie más homogénea, no adherente y más brillante.

### Ejemplos

A continuación se citan ejemplos de realización, que deberían ilustrar en detalle la invención descrita. Evidentemente la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

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

"EEW" representa el peso equivalente de epóxido.

Se denomina como "clima normal" una temperatura de  $23 \pm 1$  °C y una humedad relativa del aire de  $50 \pm 5$  %. "CN" representa "clima normal".

Descripción de los métodos de medición:

La viscosidad fue medida en un viscosímetro de cono-placa con termostato Rheotec RC30 (diámetro de cono 50 mm, ángulo de cono 1°, separación de la punta del cono a las placas 0.05 mm, pasa de cizallamiento  $10 \text{ s}^{-1}$ ).

El número de amina fue determinado mediante titulación (con  $\text{HClO}_4$  0.1 N en ácido acético contra cristal violeta).

Sustancias usadas:

Araldite® GY 250: Bisfenol-A-diglicidiléter, EEW ca. 187.5 g/eq (de Huntsman)

Araldite® DY-E: Monoglicidiléter de alcoholes  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{14}$ , EEW aproximadamente 290 g/eq (de Huntsman)

IPDA 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, AHEW 42.6 g/eq (Vestamin® IPD de Evonik)

1,3-BAC: 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, AHEW 35.5 g/eq (de Mitsubishi Gas Chemical)

MXDA: 1,3-bis(aminometil)benceno, AHEW 34 g/eq (de Mitsubishi Gas Chemical).

Cardanol: de aceite de cáscara de marañón, que contiene como constituyente principal 3-(8,11,14-pentadecatrienil)fenol), Cardolite® NX-2026 (de Cardolite Corp.)

N-bencil-1,2-propanodiamina:

En un matraz redondo se colocaron 444.8 g (6 mol) de 1,2-propanodiamina bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Bajo buena agitación se añadió lentamente gota a gota una solución de 212.2 g (2 mol) de benzaldehído en 1,500 ml de isopropanol y se agitó adicionalmente por 2 horas. A continuación se hidrogenó la mezcla de reacción a una presión de hidrógeno de 90 bar, una temperatura de 85 °C y un flujo de 5 ml/min en un aparato de hidrogenación que trabaja de modo continuo con catalizador de lecho sólido de Pd/C. Para el control de la reacción se verificó mediante espectroscopía IR, si la banda de imina a aproximadamente  $1,665 \text{ cm}^{-1}$  se había desvanecido. Se concentró la solución hidrogenada en el evaporador rotativo, a 65 °C, en lo cual se eliminaron la 1,2-propanodiamina y el isopropanol que no reaccionaron. Se obtuvo un líquido claro, amarillo tenue. De éste se destilaron 300 g a 80 °C bajo vacío, en lo cual se captaron 237.5 g de destilado a una temperatura de vapor de 60 a 63 °C y 0.08 a 0.09 bar. Se obtuvo un líquido incoloro con un número de amina de 682 mg de KOH/g, que de acuerdo con  $^1\text{H}$ -RMN representaba una mezcla de  $\text{N}^1$ -bencil-1,2-propanodiamina y  $\text{N}^2$ -bencil-1,2-propanodiamina en la relación de aproximadamente 2/1 y exhibía una pureza por GC de > 97 %.

Preparación de agentes de curado que contienen aminas de adición de la fórmula (I):

Producto A1 de adición:

Se colocaron 17.0 g (0.1 mol) de IPDA y 16.4 g (0.1 mol) de N-bencil-1,2-propanodiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos

## ES 2 870 578 T3

epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 494 mg KOH/g, una viscosidad de 2.03 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 68.7 g/eq.

Producto A2 de adición:

5 Se colocaron 25.6 g (0.15 mol) de IPDA y 8.2 g (0.05 mol) de N-bencil-1,2-propanodiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 497 mg de KOH/g, una viscosidad de 4.90 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 64.2 g/eq.

10 Producto A3 de adición:

Se colocaron 8.5 g (0.05 mol) de IPDA y 24.7 g (0.15 mol) de N-bencil-1,2-propanodiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 501 mg de KOH/g, una viscosidad de 1.04 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 74.0 g/eq.

Preparación de productos de adición sin amina de adición de la fórmula (I) (comparación):

Producto R1 de adición:

20 Se colocaron 34.1 g (0.2 mol) de IPDA bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 497 mg de KOH/g, una viscosidad de 13.70 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 60.2 g/eq.

Producto R2 de adición:

25 Se colocaron 32.9 g (0.2 mol) de N-bencil-1,2-propanodiamina bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 503 mg de KOH/g, una viscosidad de 0.53 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 80.2 g/eq.

Producto R3 de adición:

30 Se colocaron 17.0 g (0.1 mol) de IPDA y 13.6 g (0.1 mol) de MXDA bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 534 mg de KOH/g, una viscosidad de 2.80 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 55.7 g/eq.

35 Producto R4 de adición:

40 Se colocaron 17.0 g (0.1 mol) de IPDA y 14.2 g (0.1 mol) de 1,3-BAC bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 70 °C y luego bajo buena agitación se les añadieron lentamente 10.7 g (0.057 mol de grupos epóxido) de Araldite® GY 250, en lo cual la temperatura de la mezcla de reacción fue de 70 a 80 °C. Después de 1 hora a 80°C se enfrió la mezcla de reacción. Se obtuvo un líquido claro, ligeramente amarillento con un número de amina de 529 mg de KOH/g, una viscosidad de 3.79 Pa·s a 20 °C y un AHEW de aproximadamente 56.5 g/eq.

Preparación de composiciones de resina de epóxido:

### Ejemplos 1 a 16:

45 Para cada ejemplo se mezclaron los ingredientes indicados en las Tablas 1 a 2 en las cantidades indicadas (en partes en peso) de los componentes de curado, por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer<sup>MR</sup> DAC 150, FlackTek Inc.) y se les preservó bajo exclusión de humedad.

Así mismo, se procesaron y preservaron los ingredientes de los componentes de resina indicados en las Tablas 1 a 2.

A continuación, por medio de un mezclador centrífugo se procesaron los dos componentes de cada composición, hasta dar un líquido homogéneo y se probó de inmediato éste de la siguiente manera:

50 10 minutos después de la mezcla, se determinó la viscosidad a 20 °C (" viscosidad (10')").

Se colocó una primera película con un espesor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio y se almacenó ésta a clima normal o se curó. En esta película se determinó la dureza de dureza de König (dureza con péndulo de acuerdo con König, medida de acuerdo con DIN EN ISO 1522) después de 1 día ("dureza de König (1d CN)"), después de 2 días ("dureza de König (2d CN)"), después de 4 días ("dureza de König (4d CN)"), después de 7 días ("dureza de König (7d CN)") y después de 14 días ("dureza de König (14d CN)"). Después de 14 días se evaluó el aspecto de la película (denominado en la tabla con "aspecto (CN)"). Al respecto, se denominó como "bonita" una película que era clara y exhibía una superficie brillante y no adherente sin estructura. Al respecto, se denomina como "estructura" cualquier tipo de dibujo o patrón sobre la superficie.

Se colocó una segunda película con un espesor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio e inmediatamente después de la aplicación se almacenó ésta durante 7 días a 8 °C y 80 % de humedad relativa y a continuación y durante 3 semanas en clima normal, o se curó. 24 horas después de la aplicación se colocó una tapa de polipropileno para frasco sobre la película, bajo la cual se colocó una pequeña esponja húmeda. Después de otras 24 horas se retiraron la esponja y la tapa y se colocaron en una nueva posición de la película, donde se retiraron nuevamente después de 24 horas y se colocaron nuevamente, en total 4 veces. A continuación se evaluó el aspecto de esta película (en las Tablas denominado con "aspecto (8°/80%)"), de la misma manera en que se describió para el aspecto (CN). Al respecto, se indicó en cada caso también el número de marcas blancas, que habían surgido en la película por la esponja húmeda. Sobre las películas así curadas se determinó a su vez la dureza de König, en cada caso después de 7 días a 8 °C y 80 % de humedad relativa ("dureza de König (7d 8°/80%)"), luego después de otros 2 días en el CN ("dureza de König (+2d CN)"), 7 días en el CN ("dureza de König (+7d CN)") y 14 días en el CN ("dureza de König (+14d CN)").

Como medida para el amarillamiento se determinó además el cambio de color, después de la carga en un aparato de prueba de exposición al clima. Para ello se colocó otra película con un espesor de capa de 500 µm sobre una placa de vidrio y se almacenó ésta en un clima normal durante 2 semanas o se curó, y a continuación se cargó en un aparato de prueba de exposición al clima del tipo Q-Sun Xenon Xe-1 con filtro óptico Q-SUN Daylight-Q y una lámpara de xenón con una potencia de luz de 0.51 W/m<sup>2</sup> a 340 nm a una temperatura de 65 °C durante 72 horas (Q-Sun (72h)). A continuación se determinó la diferencia de color ΔE de la película así cargada, en comparación con la correspondiente película no cargada, mediante un Colorimeter NH310 de Shenzhen 3NH Technology Co. LTD, equipado con detector de diodo fotoeléctrico de silicio, fuente de luz A, Interfaz de Medición de Espacio de Color CIE L\*a\*b\*C\*H\*. Al respecto, los valores ΔE de 0.5 a 1.5 representan una diferencia marginal de color, de 1.5 a 3 representan una ligera diferencia de color, de 3 a 6 representan una diferencia de color claramente visible y más de 6 representa una gran diferencia de color.

En las Tablas 1 a 2 se indican los resultados.

Los ejemplos denominados con "(Ref.)" son ejemplos comparativos.

Tabla 1: Composición y propiedades de los Ejemplos 1 a 8.

Ejemplo	1	2 (Ref.)	3	4 (Ref.)	5	6 (Ref.)	7	8 (Ref.)
Componente de resina:								
Araldite® GY 250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
Componente de agente de curado:								
Producto A1 de adición	68.7	-	68.7	-	-	-	-	-
Producto A2 de adición	-	-	-	-	64.2	-	-	-
Producto A3 de adición	-	-	-	-	-	-	74.0	-
Producto R1 de adición	-	30.1	-	30.1	-	45.2	-	15.1

ES 2 870 578 T3

Ejemplo	1	2 (Ref.)	3	4 (Ref.)	5	6 (Ref.)	7	8 (Ref.)
Producto R2 de adición	-	40.1	-	40.1	-	20.1	-	60.2
Bencilalcohol	29.7	29.7	-	-	27.7	27.7	-	-
Cardanol	-	-	29.7	29.7	-	-	31.7	31.7
Viscosidad (10') [Pa·s]	1.15	1.27	2.02	2.17	1.50	1.81	1.57	1.70
Dureza de König [s]:								
(1d CN)	27	29	63	78	45	36	49	43
(2d CN)	94	104	122	144	122	127	102	109
(4d CN)	164	161	162	158	174	168	150	140
(7d CN)	181	179	176	183	188	174	167	162
(14d CN)	190	185	189	192	206	196	162	179
Aspecto (CN)	Bonita	Bonita	Bonita	Bonita	Bonita	Bonita	Bonita	Bonita
Q-Sun (72h) ΔE	2.1	2.8	2.3	2.2	2.3	2.1	2.1	3.1
Dureza de König [s]								
(7d 8°/80%)	38	32	59	60	46	36	45	38
(+2d CN)	123	136	127	118	130	134	119	127
(+7d CN)	164	176	155	168	168	167	154	155
(+14d CN)	179	193	167	179	178	179	155	162
Aspecto (8°/80%)	Bonita	Bonita	Bonita	Dib. leve <sup>1</sup>	Dib. leve <sup>1</sup>	Opaco/Dib. leve <sup>1</sup>	Bonita	Bonita
Número de marcas	1	1	1	1	1	1	1	1
<sup>1</sup> dibujo leve sobre la superficie								

Tabla 2: Composición y propiedades de los Ejemplos 9 a 16.

Ejemplo	9 (Ref.)	10 (Ref.)	11 (Ref.)	12 (Ref.)	13 (Ref.)	14 (Ref.)	15 (Ref.)	16 (Ref.)
Componente de resina:								

ES 2 870 578 T3

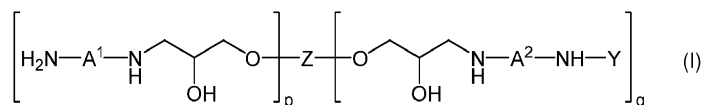
Ejemplo	9 (Ref.)	10 (Ref.)	11 (Ref.)	12 (Ref.)	13 (Ref.)	14 (Ref.)	15 (Ref.)	16 (Ref.)
Araldite® GY 250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
Componente de agente de curado:								
Producto R1 de adición	60.2	-	-	-	60.2	-	-	-
Producto R2 de adición	-	80.2	-	-	-	80.2	-	-
Producto R3 de adición	-	-	55.7	-	-	-	55.7	-
Producto R4 de adición	-	-	-	56.5	-	-	-	56.5
Bencilalcohol	25.8	34.4	23.9	24.2	-	-	-	-
Cardanol	-	-	-	-	25.8	34.4	23.9	24.2
Viscosidad (10') [Pa·s]	3.20	0.90	2.24	3.17	6.24	1.86	4.58	5.90
Dureza de König [s]								
(1d CN)	63	6	67	80	97	31	123	127
(2d CN)	140	25	111	108	148	71	148	153
(4d CN)	185	66	164	160	179	125	176	174
(7d CN)	195	94	179	178	198	145	179	180
(14d CN)	200	111	174	179	195	160	176	176
Aspecto (CN)	Bonita	Bonita	Bonita	Dib. leve <sup>1</sup>	Bonita	Bonita	Dib. leve <sup>1</sup>	Dib. leve <sup>1</sup>
Q-Sun (72h) ΔE	1.8	3.8	5.2	3.4	2.3	3.1	3.8	2.1
Dureza de König [s]								
(7d 8°/80%)	57	11	49	60	70	34	70	83
(+2d CN)	126	55	92	97	109	95	105	109
(+7d CN)	154	123	140	150	132	119	139	91
(+14d CN)	175	122	154	154	136	120	154	126

ES 2 870 578 T3

Ejemplo	9 (Ref.)	10 (Ref.)	11 (Ref.)	12 (Ref.)	13 (Ref.)	14 (Ref.)	15 (Ref.)	16 (Ref.)
Aspecto (8°/80%)	Opaca	Bonita	Opaca/dibujo <sub>2</sub>	Opaca	Opaca	Bonita	Dibujo <sub>2</sub>	Opaca
Número de marcas	4	Ninguna	4	4	4	1	4	4
<sup>1</sup> dibujo leve sobre la superficie <sup>2</sup> dibujo nebuloso sobre la superficie								

## REIVINDICACIONES

1. Agente de curado para resinas de epóxido, que contiene por lo menos una amina de adición de la fórmula (I),



en la que

5  $\text{A}^1$  representa un radical alquileo con 6 a 15 átomos de C, el cual exhibe dado el caso fracciones cíclicas y dado el caso grupos amino secundarios o terciarios,

$\text{A}^2$  representa un radical alquileo diferente de  $\text{A}^1$  con 2 a 10 átomos de C,

Y representa un radical alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de C,

10 Z representa un radical hidrocarburo con valencia (p+q), que dado el caso exhibe oxígeno de éter, con un peso molecular en el intervalo de 56 a 1,500 g/mol, y

p y q representan independientemente uno de otro 1 o 2 o 3 y (p+q) representa 2 o 3 o 4.

15 2. Agente de curado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**  $\text{A}^1$  es elegido de entre el grupo consistente en 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexileno-bis(metileno), 1,4-ciclohexileno-bis(metileno), 1,3-fenileno-bis(metileno), 1,4-fenileno-bis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 3,6,9,12-tetraaza-1,14-tetradecileno, 3,6,9,12,15-pentaaza-1,17-heptadecileno, 4-aza-2,6-heptileno, 4-aza-1,7-heptileno, 4,7-diaza-1,10-decilen y 7-aza-1,13-tridecileno.

3. Agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**  $\text{A}^2$  representa un radical alquileo con 2 a 6, en particular 2 o 3, átomos de C.

20 4. Agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**  $\text{A}^2$  representa 1,2-propileno y  $\text{A}^1$  es elegido de entre el grupo consistente en 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,3-ciclohexileno-bis(metileno), 1,4-ciclohexileno-bis(metileno), 1,3-fenileno-bis(metileno), 1,4-fenileno-bis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 3,6,9,12-tetraaza-1,14-tetradecileno, 3,6,9,12,15-pentaaza-1,17-heptadecileno, 4-aza-2,6-heptileno, 4-aza-1,7-heptileno, 4,7-diaza-1,10-decilen y 7-aza-1,13-tridecileno.

25 5. Agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** Y representa un radical de la fórmula



30

en la que

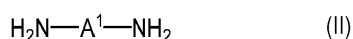
$\text{R}^1$  representa un radical hidrógeno o representa metilo o fenilo, y

$\text{R}^2$  representa un radical cicloalquilo o arilo de cinco o seis o siete miembros con 4 a 7 átomos de C, el cual dado el caso está sustituido con alquilo.

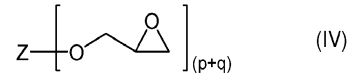
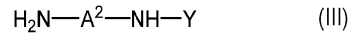
35 6. Agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** Y es elegido de entre el grupo consistente en 2-etilhexilo, 2-feniletilo, ciclohexilmetilo, bencilo, 1-feniletilo y 1-naftilmetilo.

7. Agentes de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** Z representa el radical de un arilglicidiléter con valencia de dos, tres o cuatro, después de la eliminación de los grupos glicidoxi.

40 8. Procedimiento para la preparación del agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una mezcla de amina que contiene por lo menos una amina de la fórmula (II) y por lo menos una amina monoalquilada de la fórmula (III) reacciona con por lo menos un glicidiléter de la fórmula (IV).



45

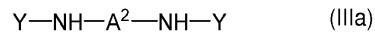


5

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la relación molar de la suma de amina de la fórmula (II) y amina de la fórmula (III) frente a los grupos epóxido está en el intervalo de 1.5/1 a 15/1.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado porque** la mezcla de amina usada en el procedimiento contiene adicionalmente por lo menos una amina dialquilada de la fórmula (IIIa).

10



15

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** la amina de la fórmula (III) usada en el procedimiento y la amina de la fórmula (IIIa) dado el caso presente adicionalmente son constituyentes de una mezcla de reacción de la alquilación parcial de por lo menos una amina de la fórmula  $\text{A}^2(\text{NH}_2)_2$  con por lo menos un agente de alquilación.

12. Producto de reacción del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11.

13. Composición de resina de epóxido que comprende

- un componente de resina que contiene por lo menos una resina de epóxido y

20

- un componente de agente de curado que contiene al agente de curado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y/o el producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 12.

14. Uso de la composición de resina de epóxido de acuerdo con la reivindicación 13, como recubrimiento.

15. Composición curada obtenida del curado de una composición de resina de epóxido de acuerdo con la reivindicación 13.

25