

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 313 453**

51 Int. Cl.:

C08G 59/56 (2006.01)

C08G 59/62 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2005 E 05850479 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.10.2015 EP 1838750**

54 Título: **Sistema de recubrimiento**

30 Prioridad:

22.12.2004 EP 04106911

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

01.02.2016

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**MULLER-FRISCHINGER, ISABELLE;
GIANINI, MICHEL y
VOLLE, JÖRG**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 313 453 T5

DESCRIPCIÓN

Sistema de recubrimiento.

5 Esta invención se refiere a sistemas de recubrimiento de endurecimiento rápido, a base de resinas epoxídicas y, como endurecedores, combinaciones de aminas y resinas novolacas, para su uso como recubrimiento protector para sustratos minerales y metálicos.

10 Las composiciones curables, a base de compuestos de glicidilo y poliaminas o poliamidoaminas tradicionales, se usan ampliamente para sistemas epoxídicos de curado a temperatura ambiente en adhesivos y campos de aplicación de recubrimiento como ingeniería civil, naval, arquitectura y mantenimiento.

15 Sin embargo, las aminas con alta reactividad y velocidad de curado rápida se vuelven cada vez más indispensables para ciertas aplicaciones que requieren una vuelta rápida al servicio o un tiempo de fabricación más corto. Por ejemplo, la fabricación de barcos o el nuevo revestimiento de conductos de agua con una vuelta rápida al servicio son áreas de aplicación, en las que la química de epoxi/amina tradicional no cumple, por el momento, con los requisitos de curado rápido, especialmente a baja temperatura.

20 Por lo demás, compuestos que se usan comúnmente para acelerar sistemas de epoxi/amina (como aminas terciarias, ácidos, hidroxilaminas y bases de Mannich (descritas, por ejemplo, en el documento WO00/015687)) no permiten lograr tales propiedades de curado rápido a baja temperatura.

25 Por tanto, la presente invención trata de nuevos endurecedores híbridos a base de aminas y resinas fenólicas que, en combinación con resinas epoxídicas, presentan una velocidad de curado muy rápida, incluso a temperaturas próximas a 0°C. Dependiendo de las aminas o combinaciones de aminas mezcladas con la resina fenólica, las composiciones epoxídicas finales muestran intervalos de viscosidad sorprendentemente aceptables, con velocidad de curado rápida excepcional. Además, fue sorprendente observar que la buena resistencia química de tales sistemas epoxídicos curados no se alteraba mediante la introducción de resinas fenólicas en la red de epoxi/amina. Por el contrario, la resistencia química de tales sistemas incluso mejoró con respecto a productos químicos como ácido acético al 5% y al 10%, en comparación con los sistemas de epoxi/amina puros.

30 En la realización preferida de la invención, se usaron aminas alifáticas, cicloalifáticas y aralifáticas. Opcionalmente, pueden usarse, también, poliamidoaminas que contienen grupo imidazolina, a base de ácidos mono o polibásicos, aductos de las mismas y bases de Mannich.

35 Además, con respecto a dispositivos tales como tanques o conductos, que entran en contacto con alimento o agua potable, aspectos adicionales importantes, además del curado rápido y la durabilidad a largo plazo del recubrimiento, son las propiedades toxicológicas de los sistemas epoxídicos curados empleados como recubrimientos protectores. La migración de los constituyentes de los artículos y materiales de plástico en alimento o agua potable no debe superar ciertos límites. A este respecto, los "plásticos" se entienden como compuestos macromoleculares obtenidos mediante un procedimiento tal como polimerización, poliadición, etc. Otras sustancias o materia pueden añadirse a tales compuestos macromoleculares. En cualquier caso, estas sustancias no deben migrar desde los materiales o artículos hacia los productos alimenticios, en cantidades que tengan una función tecnológica en el alimento final. Considerando por ejemplo la legislación del R.U., el nivel de migración de material orgánico para sistemas de (nuevo) revestimiento de tuberías de agua potable no debe superar los 5 mg/litro (5 ppm) de COT (Carbono Orgánico Total). Además la migración de aminas desde las películas no debe superar para tal tipo de aplicación ciertos límites dependiendo de la amina usada y especificados en las directivas de cada país.

40 Tal como ya se mencionó, la presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento protector de endurecimiento rápido a base de resinas epoxídicas, útiles, entre otras cosas, para el (nuevo) revestimiento interior de tuberías que portan agua potable. Otras aplicaciones posibles incluyen el reacondicionamiento de tanques, tubos, etc. existentes, que deben volver al servicio en un tiempo corto. En la práctica, esto significa que el curado debe lograrse en el plazo de un par de horas, normalmente de 2 a 5 horas, incluso a bajas temperaturas, próximas a 0°C.

55 Por consiguiente, el objeto de esta invención es proporcionar sistemas epoxídicos rápidos que, aunque tienen una buena velocidad de curado a baja temperatura (de tan sólo 3°C para el nuevo revestimiento de tuberías de agua), son toxicológicamente seguros con un bajo contenido en aminas libres que resulta de pruebas de migración y suministran valores de COT bajos.

60 Además, tales nuevos endurecedores híbridos podrían, también, ser útiles para aplicaciones en las que se requiere corrosión o protección química, tales como el revestimiento de tanques. En este último caso, los sistemas de epoxi/amina convencionales muestran una mala resistencia frente a ácidos diluidos. Sólo las aminas aromáticas (por ejemplo, diaminodifenilmetano (DDM) y derivados) muestran una resistencia notable frente a ácidos diluidos, como ácido acético. Sin embargo, tales aminas aromáticas podrían prohibirse perfectamente en el mercado en el futuro, debido a razones de toxicidad. Por tanto, los nuevos endurecedores híbridos han mostrado que mejoran, de una manera excepcional, la resistencia química frente a ácidos diluidos como ácido acético, dependiendo del tipo de

65

amina(s) usada(s). A ese respecto, las composiciones híbridas a base de m-xililendiamina (MXDA) muestran la mejor resistencia frente a tales productos químicos.

Otra área de aplicación posible es la naval, en la que muchas estructuras de acero en barcos están expuestas a la sal, provocando la corrosión electroquímica y la formación de óxido. El recubrimiento anticorrosivo se aplica generalmente a acero recién tratado con chorro de arena y preferiblemente debe curarse y dejar de estar pegajoso tras 24 h, incluso a temperaturas de tan sólo 0°C. Tal clase novedosa de composiciones de resina fenólica/amina ofrece tanto un curado rápido como una resistencia mejorada a la corrosión, tal como puede observarse a partir de pruebas de pulverizado con sal, realizadas según los métodos DIN 53167 y DIN 50021-SS. En comparación con endurecedores como las fenalcaminas, que además son adecuadas para el curado a baja temperatura, tales sistemas híbridos son mucho más rápidos, mientras que garantizan una buena resistencia a la corrosión. Por último pero no menos importante, los nuevos endurecedores híbridos están mucho menos coloreados que las fenalcaminas, con la excepción de los cardanoles de alquilfenol naturales que tienen enlaces dobles insaturados y que son materiales de partida más o menos de color marrón.

Un primer objeto de la invención son composiciones curables que comprenden

a) una resina epoxídica que contiene como promedio más de un grupo epoxi por molécula, y

b) como agente de curado un endurecedor híbrido, siendo dicho endurecedor una combinación de

b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas que contienen grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos,

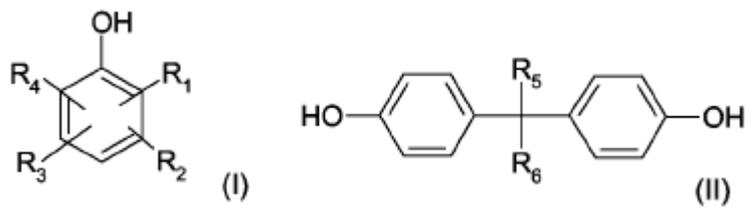
conteniendo dicho compuesto amínico, como promedio por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y

b2) una novolaca de polifenol, y en las que la novolaca de polifenol se usa en una cantidad de desde el 30% hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor b1) y b2), y en las que la combinación de endurecedor es líquida a una temperatura de 20 +/- 5°C.

Las composiciones según la presente invención se usan para proporcionar adhesivos y recubrimientos protectores en campos de aplicación como ingeniería civil, naval, arquitectura y mantenimiento.

Las novolacas usadas en la presente invención pueden prepararse según procedimientos bien conocidos, haciendo reaccionar formaldehído o paraformaldehído con compuestos fenólicos (tales como fenol, metilfenol (cresol), dimetilfenol (xilenol), otros alquilfenoles, aquéllos de tipos de bisfenol, aquéllos de tipos de bifenilfenol o fenilfenol y similares) usando, si se requiere, un catalizador tal como ácido oxálico. El/los compuesto(s) fenólico(s) así como cantidades catalíticas de ácido oxálico se colocan generalmente en un recipiente (con o sin disolvente o agua) y se añade en porciones formaldehído, preferiblemente paraformaldehído. Entonces, se eliminan los componentes volátiles mediante destilación a presión reducida. Las novolacas pueden prepararse a partir de uno o una mezcla de compuestos fenólicos diferentes. Tales productos se describen, entre otros, en Houben-Weyl, 4ª edición, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe, parte 3, páginas 1800-1806.

En una realización preferida de la invención la novolaca de polifenol es un homopolímero que resulta de la condensación de un compuesto fenólico de fórmula (I) o (II) con formaldehído (paraformaldehído) o un copolímero de compuestos fenólicos diferentes de fórmula (I) y/o (II) con formaldehído (paraformaldehído):



en el que en la fórmula (I) y (II) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , independientemente entre sí son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen de 1 a 15 átomos de carbono, y R_5 , R_6 independientemente entre sí representan H, CH_3 , CF_3 .

Las novolacas preferidas derivadas de compuestos de fórmula (I) son aquéllas, en las que en la fórmula (I) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 son o bien H (fenol), o bien alquilfenoles, en las que, mientras que los radicales restantes R_1 a R_4 son H, uno o dos de los radicales R_1 a R_4 son el radical $-CH_3$, o uno de los radicales R_1 a R_4 es un radical terc-butilo, o uno de los radicales R_1 a R_4 es un radical alquilo ramificado o no ramificado de cadena larga que contiene de 8 a 15 átomos de carbono.

Las novolacas preferidas derivadas de compuestos de fórmula (II) son aquéllas en las que en la fórmula (II) R_5 , R_6 son ambos o bien -H o bien -CH₃.

- 5 Según esta invención, el que la novolaca de polifenol sea un copolímero de compuestos fenólicos diferentes de fórmula (I) y/o (II) con formaldehído se entiende como que la novolaca resulta de usar una mezcla de al menos dos compuestos fenólicos diferentes cuando se sintetiza la novolaca.

10 La novolaca, preferiblemente derivada de o bien un compuesto fenólico de fórmula (I) y/o bien (II), debe estar presente en una cantidad de al menos el 30% en peso, preferiblemente entre el 35 y el 45% en peso basándose en el peso total de la combinación de endurecedor con el fin de obtener una composición de endurecedor líquida en condiciones ambiente. A este respecto, por condiciones ambiente se entiende una temperatura ambiente normal de 20 +/- 5°C.

15 Se conocen composiciones similares a partir de los documentos WO 99/29757 y EP 0 266 306 A2. El documento WO 99/29757 da a conocer composiciones epoxídicas curables en las que se usan novolacas de fenol en cantidades que son típicas para la aceleración, concretamente en porcentajes en peso del 1 al 25%, basándose en endurecedor de amina. El documento EP 0 266 306 A2 da a conocer composiciones epoxídicas líquidas curables que comprenden una resina epoxídica líquida y un agente de curado latente sólido que ha de dispersarse en la resina, siendo dicho agente una combinación sólida de una novolaca y una poliamina en una razón de desde 50/50 hasta 80/20.

25 En otra realización preferida de la invención, la novolaca de polifenol comprende compuestos fenólicos libres sin reaccionar, preferiblemente compuestos de fórmula (I) y/o (II), en una cantidad no superior al 20%, preferiblemente inferior al 15% y lo más preferiblemente inferior al 10% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor b1) y b2).

30 Las novolacas preparadas son composiciones estadísticas, con un índice de polidispersidad bien definido. Una distribución estrecha del polímero con un índice de polímero $I_p \sim 1,0$ conduce a disoluciones de polímero dentro intervalos de viscosidad inferiores. Por tanto, con el fin de reducir la viscosidad del sistema final tanto como sea posible, se prefiere un índice de polidispersidad I_p de alrededor de 1. Un buen ejemplo de una novolaca de fenol comercialmente disponible es Supraplast[®] 3616 de Süd-West-Chemie GmbH, cuyo índice de polidispersidad P_m/N_m se encuentra alrededor de 1,39. El peso molecular de la novolaca fenólica puede verse influido fácilmente usando un exceso adecuado de componente(s) fenólico(s) con respecto a la cantidad de (para)formaldehído.

35 Los endurecedores híbridos de amina/novolaca pueden prepararse por ejemplo disolviendo la novolaca en la amina a aproximadamente 90°C con flujo de nitrógeno y con agitación durante aproximadamente media hora.

40 Los compuestos amínicos, que se combinan con las resinas de novolaca de polifenol y se curan con las resinas epoxídicas según esta invención son aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas que contienen grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparadas a partir de carbonatos cíclicos, conteniendo dicho compuesto amínico, como promedio por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno.

45 Estos compuestos son parte del estado general de la técnica y se describen, entre otros, en Lee & Neville, "Handbook of Epoxi Resins", MC Graw Hill Book Company, 1987, capítulo 6-1 a 10-19.

50 Las aminas usadas según esta invención son aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas como: 1,2-diaminoetano (etilendiamina (EDA)); 1,2-propanodiamina; 1,3-propanodiamina; 1,4-diaminobutano; 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina); dietilaminopropilamina (DEAPA); 2-metil-1,5-diaminopentano; 1,3-diaminopentano; 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano; 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano y mezclas de los mismos (TMD); 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano; 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano; 1,2-bis(aminometil)ciclohexano; hexametilendiamina (HMD); 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH); bis(4-aminociclohexil)metano; bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; dietilentriamina (DETA); 4-azaheptano-1,7-diamina; 1,11-diamino-3,6,9-trioxundecano; 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano; 1,5-diamino-metil-3-azapentano; 1,10-diamino-4,7-dioxadecano; bis(3-aminopropil)amina; 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano; 4-aminometil-1,8-diaminooctano; 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano; N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina; trietilentetramina (TETA); tetraetilenpentamina (TEPA); pentaetilenhexamina (PEHA); bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; m-xililendiamina (MXDA); 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA norbornanodiamina); dimetildipropilentriamina; dimetilaminopropil-aminopropilamina (DMAPAPA); 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (o isoforondiamina (IPD)); diaminodiecilohexilmetano (PACM); aminas policíclicas mixtas (MPCA) (por ejemplo Ancamine 2168); dimetildiaminodiecilohexilmetano (Laromin C260); 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano; bis-aminometil-diciclohexilmetano (triclodecildiamina (TCD)); poliaminoamidas que contienen grupo imidazolina derivadas de polietileno-poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados y aductos de las mismas preparados a partir de compuestos de glicidilo.

65 Además, polioxi-alquilenpoliaminas, conocidas como Jeffamine[®], de Huntsman como D-230, D-400, D-2000, T-403,

T-3000, T-5000, ED-600, ED-900, EDR148, y poliiminoalquilenpoliaminas, conocidas como Polymin[®], pueden usarse, además, para combinarse con resinas fenólicas dentro del marco de la presente invención.

Otras poliaminas adecuadas son 1,14-diamino-4,11-dioxatetradecano; dipropilentiamina; 2-metil-1,5-pentanodiamina; N,N'-d ciclohexil-1,6-hexanodiamina; N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano; N,N'-dietil-1,3-diaminopropano; N,N-dimetil-1,3-diaminopropano; polioxipropilendi y triamina secundaria; 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano; bis-(amino-metil)tricyclopentadieno; 1,8-diamino-p-mentano; bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano; 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC); dipentilamina. N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP); N-3-(aminopropil)piperazina; piperazina.

Preferiblemente se usa como componente b1) una amina seleccionada de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas. Las aminas preferidas se seleccionan de MXDA, IPD, TMD, 1,2-DACH, 1,3-BAC, DETA y diaminodicyclohexilmetano (PACM).

Además, también es posible usar mezclas de varias de las aminas mencionadas anteriormente.

Además, si la aplicación está relacionada con productos alimenticios (tal como es el caso de conductos de agua potable) las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas, que entran en la composición de los endurecedores híbridos, no deben infringir las normativas regionales para plásticos en contacto con alimentos o agua potable. En Europa por ejemplo, las poliaminas, así como todos los demás componentes usados en los nuevos sistemas híbridos, se han encontrado en la "lista positiva" publicada por la "Comisión de las Comunidades Europeas" en la "Directiva 2002/72/EC" del 6 de agosto de 2002 y "Directiva 2004/19/EC" del 1 de marzo de 2004. Por consiguiente, las aminas que se encuentran en dicha primera versión de la "lista positiva" de la legislación de la UE (como es el caso de mezclas de 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano y 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano (TMD), xililendiamina (MXDA), isoforondiamina (IPD) y combinaciones de las mismas) pueden usarse para conductos de agua potable.

Compuestos epoxídicos adecuados, adicionalmente usados según esta invención para la preparación de composiciones curables, son productos comercialmente disponibles que contienen como promedio más de un grupo epoxi por molécula y son heterocíclicos o aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos ramificados o lineales saturados o insaturados, y pueden tener sustituyentes que no interfieran materialmente con la reacción de curado.

Los ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas para su uso incluyen aquéllas derivadas de fenoles mono y/o polihidroxilados y/o polinucleares, especialmente bisfenoles y novolacas. Son diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F y poliglicidil éteres de fenol polihidroxilado obtenido a partir de la reacción de fenol (o alquilfenoles) y aldehídos tales como formaldehído.

Además pueden usarse poliglicidil éteres de alcoholes, glicoles o poliglicoles, y ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos.

Una enumeración extensa de estos compuestos se encuentra en el compendio "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" de A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlín, 1958, capítulo IV, y en Lee y Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2, páginas 257-307.

También es posible el uso de mezclas de dos o más de dos compuestos epoxídicos diferentes.

Los compuestos epoxídicos pueden ser líquidos, en particular bisfenoles líquidos o novolacas líquidas. También pueden usarse resinas semisólidas o sólidas, especialmente aquéllas de tipo 1. Algunas resinas sólidas comercialmente disponibles de tipo 1 están disponibles de Huntsman con los nombres comerciales Araldite[®] GT 7071 y GT 6071. En el caso de usar resinas semisólidas o sólidas se necesita un disolvente para disolver la resina epoxídica y para reducir la viscosidad de forma que el producto pueda pulverizarse, tal como es el caso en aplicaciones navales. Adicionalmente también pueden usarse compuestos epoxídicos derivados de reacciones de avance, por ejemplo el avance de novolacas con bisfenol A.

Según la invención, se prefiere seleccionar el compuesto a) de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, poliglicidil éter de novolacas de cresol o fenol polihidroxilado, mono o poliglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxilados, mono o poliglicidil éter de alcoholes alifáticos mono o polihidroxilados.

También pueden usarse combinaciones de resinas epoxídicas con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo glicidil éteres de: fenoles mono o polihidroxilados, alcoholes alifáticos mono o polihidroxilados, alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxilados. Algunos ejemplos adecuados son: cresilglicidil éter, p-terc-butil-fenilglicidil éter, n-dodecil-n-tetradecilglicidil éter, 1,4-butanodioldiglicidil éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil éter, trimetilopropanotriglicidil éter, poliglicidil éter como polioxipropilendiglicidil éter, ciclohexano-dimetanoldiglicidil éter, éster de glicidilo del ácido neodecanoico y del ácido ciclohexanodicarboxílico.

Si es necesario, puede reducirse adicionalmente la viscosidad de las resinas epoxídicas añadiendo tales diluyentes reactivos y sólo deben usarse en cantidades razonables de manera que los diluyentes no puedan afectar

desfavorablemente a las propiedades finales del producto termoendurecido. Las resinas epoxídicas mencionadas como ejemplos pueden usarse tanto para las composiciones curables como para la preparación de los aductos de amina-epoxi, que pueden combinarse con la resina novolaca fenólica.

- 5 En una realización preferida de la invención se usan combinaciones del compuesto epoxídico a) con diluyentes reactivos, mezclando previamente la resina epoxídica con al menos un diluyente reactivo.

También los carbonatos cíclicos ya mencionados pueden usarse no sólo para la preparación de aductos de amina, sin embargo también pueden usarse en combinación con resinas epoxídicas para la composición curable. Estos carbonatos pueden ser de diversos tipos, por ejemplo el producto de reacción de compuestos de óxido alquilenos con dióxido de carbono, o a base del producto de reacción de compuestos de glicidilo con dióxido de carbono. Compuestos preferidos son carbonatos cíclicos monofuncionales como carbonatos de alquilenos C₂-C₄.

10 En otra realización preferida de la invención, una combinación de una resina epoxídica con carbonato de propileno reduce significativamente la viscosidad de la formulación y por tanto el sistema necesita menos disolvente para ser aplicable por pulverización. Esto es conforme a la legislación medioambiental sobre los COV, que cada vez se vuelve más estricta y permite aplicaciones de alto contenido en sólidos (pinturas de bajo contenido en COV). Los dichos carbonatos cíclicos pueden añadirse a relaciones en peso diferentes pero no deben afectar desfavorablemente a la velocidad de curado y a las propiedades finales de los productos termoendurecidos. Los carbonatos cíclicos y la resina epoxídica que ha de curarse pueden mezclarse de manera sencilla. Una razón adecuada entre resina epoxídica y carbonato en porcentaje en peso es desde 75:25 hasta 99:1, preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1 y lo más preferiblemente de 85:15 a 98:2. En otra realización preferida se realiza una modificación preliminar con carbonato cíclico (la reacción previa de una amina o una combinación de aminas con carbonato cíclico). Esto tiene la ventaja de mejorar algo la adhesión entre recubrimientos. Sin embargo la modificación con carbonato cíclico está relacionada con un aumento de la viscosidad del endurecedor híbrido final. Preferiblemente la modificación preliminar de la amina se prepara con menos del 30% en peso de carbonato cíclico y lo más preferiblemente con menos del 25% en peso basándose en el endurecedor modificado. Las aminas adecuadas y preferidas usadas para esta realización son idénticas a las mencionadas anteriormente.

15 Los endurecedores híbridos y compuestos epoxídicos se usan preferiblemente en cantidades aproximadamente equivalentes, es decir, basándose en hidrógenos activos unidos a átomos de nitrógeno de amino y grupos epoxi reactivos. Sin embargo, también es posible usar el endurecedor híbrido o el componente de glicidilo en más o menos que la cantidad equivalente. Las cantidades usadas dependen de las propiedades finales deseadas del producto de reacción tal como se conoce por los expertos en la técnica.

20 Además, la composición de resina epoxídica puede incluir opcionalmente otros aditivos seleccionados por ejemplo de aditivos de control de flujo, agentes antiespumantes, agentes antipandeo, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores, plastificantes, retardadores de llama, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos, disolventes y pigmentos anticorrosivos.

25 Obviamente, sólo pueden emplearse aquéllos de dichos aditivos, siempre que no tengan ningún efecto adverso resultante sobre la calidad de los alimentos o el agua potable.

30 Tal como se ha mencionado, los aceleradores en cantidades catalíticas para las reacciones de epoxi/amina pueden usarse además de los nuevos endurecedores híbridos de amina/polifenol. Ejemplos adecuados son por ejemplo aceleradores de tipo de bases de Mannich como aceleradores 2950 y 960-1 de Huntsman Advanced Materials, aminas terciarias como bencildimetilamina (BDMA), sales metálicas como hidróxidos y nitratos los más conocidos aquéllos metales del grupo I y grupo II tales como calcio, litio etc. tal como se describe en los documentos EP 0 083 813 A1 y EP 0 471 988 A1, o pueden añadirse también ácidos como ácido salicílico. En una realización preferida de la invención, el acelerador es ácido salicílico. La cantidad de acelerador es desde el 0,1 hasta el 10, preferiblemente desde el 0,3 hasta el 5, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 3% en peso basándose en el peso total de amina/novolaca/acelerador.

35 La cantidad de resina fenólica depende principalmente del tipo de amina o mezcla de aminas además del tipo de resina fenólica usada para preparar el endurecedor híbrido y de las propiedades/viscosidad seleccionada para una aplicación dada. A ese respecto, la viscosidad de los endurecedores híbridos debe ser preferiblemente inferior a 20000 mPa·s a temperaturas ambiente. Sólo en el caso de viscosidades de combinación de endurecedor altas o incluso composiciones semisólidas que tienen viscosidades de cizalladura dinámica altas, es deseable añadir un disolvente a la combinación de endurecedor con el fin de reducir la viscosidad de la formulación final para preparar dicha formulación aplicable por pulverización o con brocha. Los disolventes convencionales, como mezclas de xileno/butanol o alcoholes puros como metoxipropanol se usan comúnmente. Pero pueden usarse disolventes orgánicos sólo en ciertos casos, ya que no se recomiendan, por ejemplo, en aplicaciones de (nuevo) revestimiento de tuberías de agua potable o revestimiento de tanques para vino.

40 En el caso de la presente invención, es apropiado hablar de endurecedores híbridos de amina/novolaca, ya que sorprendentemente se ha encontrado que la razón más eficaz entre amina/novolaca, en cuanto a la velocidad de

curado y resistencia química, está entre 70/30 y 55/45, preferiblemente entre 65/35 y 55/45. Sorprendentemente, la combinación de amina/novolaca permanece líquida, incluso a razones de alrededor de 60/40. Por ejemplo si se usa Supraplast 3616 como resina fenólica, se encuentra que la mejor razón de las combinaciones de amina/novolaca es 60/40 en el caso de las aminas trimetilhexametilendiamina (TMD) o m-xililendiamina (MXDA).

5 Tal como se mencionó anteriormente, pueden variarse las proporciones de amina/novolaca de polifenol, dependiendo de las propiedades deseadas en cuanto a viscosidad, velocidad de curado, resistencia química y protección frente a la corrosión. Sorprendentemente se observó, que la resistencia química frente a productos químicos agresivos como una disolución acuosa al 5 o 10% en peso de ácido acético puede mejorarse significativamente usando una concentración de al menos el 30% en peso, preferiblemente desde el 35 hasta el 45% en peso de novolaca de polifenol basándose en el peso total del endurecedor híbrido que comprende la amina y novolaca de polifenol. Esto es especialmente sorprendente debido a la densidad de red reducida de la combinación de la amina con novolaca de polifenol.

15 Las composiciones curables inventivas pueden curarse a una temperatura dentro del intervalo de desde -40°C, preferiblemente desde aproximadamente -10°C, hasta aproximadamente 150°C durante un tiempo suficiente para curar completamente la resina epoxídica. Para aplicaciones de curado ambiente convencionales, la composición se cura preferiblemente a una temperatura desde aproximadamente -5°C hasta aproximadamente 50°C.

20 Un objeto inventivo adicional es un material curado, obtenido a partir del curado de una composición inventiva.

La invención proporciona además composiciones curables para recubrimiento, unión de manera adhesiva, o como materiales de revestimiento de suelo, de colada, de utillaje o encapsulado, por nombrar unas pocas aplicaciones. Las composiciones epoxídicas tienen particularmente buena aplicabilidad para recubrimientos, especialmente cuando se combina con pigmentos. Las composiciones epoxídicas que usan los endurecedores híbridos novedosos descritos anteriormente pueden combinarse ventajosamente, por ejemplo, con un pigmento anticorrosivo como fosfato de zinc o polvo de zinc para producir formulaciones de pintura que tienen una alta resistencia a la corrosión para aplicaciones de servicio pesado y naval. Además las composiciones también pueden incluir pigmentos como óxido de hierro y dióxido de titanio y una carga como sulfato de bario, para proporcionar recubrimientos protectores para tuberías y tanques para vino. Las formulaciones resultantes pueden aplicarse sobre al menos una superficie del sustrato que va a recubrirse de manera convencional mediante pulverización, recubrimiento con rodillos, aplicación con brocha, etc. o con equipos especiales como un equipo de pulverización de alimentación doble y similares, según el tiempo de gelificación del sistema.

35 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una combinación de endurecedor b) como agente de curado, siendo dicho endurecedor una combinación de b1) una amina seleccionada de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas o amidoaminas que contienen grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos o sus aductos preparados a partir de carbonatos cíclicos, que contienen, como promedio, más de dos átomos de hidrógeno activos reactivos unidos a átomos de nitrógeno de amino por molécula, y b2) una novolaca de polifenol, y en la que la novolaca de polifenol se usa en una cantidad del 30 - 45% en peso, preferiblemente desde el 35 hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor que comprende los componentes b1) y b2).

45 Las aminas, los carbonatos cíclicos y las novolacas de polifenol preferidos y adecuados que pueden usarse para este objeto son idénticos a los mencionados anteriormente con respecto a composiciones de resina epoxídica curables. Pueden usarse aceleradores adicionales además de las combinaciones de endurecedor de amina/novolaca de polifenol. Los catalizadores preferidos y adecuados y las cantidades apropiadas son aquéllas que ya se mencionaron anteriormente.

50 Ejemplos

A) Propiedades de curado de endurecedores híbridos a base de combinaciones de amina y novolaca

55 Se han preparado los siguientes endurecedores híbridos disolviendo la resina novolaca Supraplast 3616 en diferentes aminas o mezclas de aminas a la temperatura de 80°C; las características de los endurecedores híbridos se proporcionan a continuación en la tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de endurecedor híbrido con diferentes razones de amina con respecto a resina polifenólica

Combinación	A	B	C
MXDA ¹⁾	30,0	59,0	---
TMD ²⁾	30,0	---	60,0
Novolaca Supraplast 3616 ³⁾	40,0	41,0	40,0
Viscosidad del endurecedor a 25°C ⁴⁾	7100*	7000*	7700*

¹⁾ MXDA = m-xililendiamina en % en peso; ²⁾ TMD = trimetilhexametilendiamina (mezcla de isómeros, véase la descripción anterior) en % en peso, ³⁾ Resina novolaca Supraplast 3616 en % en peso adquirida en Süd-West-Chemie GmbH Neu-Ulm con las siguientes características Nm=341, Pm=474, Ip=1,39 determinados usando GPC-RI: Columnas: 3 x Mixed-C; eluyente: THF a 1 ml/min., calibración de poliestireno y contiene menos del 0,8% de fenol libre; ⁴⁾ Se determinó la viscosidad de la combinación de amina/novolaca a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 con cono 6 a 500 rpm (ISO 3219).

*) un valor promedio que resulta de la repetición de varios ejemplos de síntesis.

5 La tabla 2 a continuación proporciona las propiedades de curado de diferentes sistemas epoxídicos que comprenden diferentes combinaciones de amina/resina novolaca curadas a ambas temperaturas de 0°C y 5°C.

Tabla 2: Propiedades de curado de los endurecedores híbridos en comparación con aminas puras MXDA y TMD

Formulación	1	2	3	Comp. 1	Comp. 2
Resina epoxídica ¹⁾	73,86	75,03	72,20	84,56	81,23
Combinación de amina/novolaca A) ²⁾	26,14	---	---	---	---
Combinación de amina/novolaca B) ²⁾	---	24,97	---	---	---
Combinación de amina/novolaca C) ²⁾	---	---	27,80	---	---
MXDA	---	---	---	15,44	---
TMD	---	---	---	---	18,77
Viscosidad de la formulación a 25°C ³⁾	9400	9800	11000	660	480
Curado completo a 0°C (horas) ⁴⁾	3,5	3,5	3,0	11,5	13
Libre de polvo a 0°C (horas) ⁵⁾	4,5	4,0	4,0	4,0	>24
Curado completo a 5°C (horas) ⁴⁾	3,0	2,5	3,0	11,0	11
Libre de polvo a 5°C (horas) ⁵⁾	3,5	2,5	2,0	2,5	>24

El espesor de recubrimiento medido sobre vidrio está entre 250-300 µm.

¹⁾ PY302-2 con peso equivalente de epoxi de EEW 173 en % en peso; ²⁾ en % en peso; ³⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm para las formulaciones 1, 2 y 3 y con cono 3 a 500 rpm para los ejemplos comparativos 1 y 2; ⁴⁾ ⁵⁾ Se midieron los tiempos de curado en equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores. Para determinar el curado total, se mueve de manera continua una aguja hacia delante sobre el vidrio recubierto durante exactamente 24 h; se determina el curado total midiendo la distancia/el tiempo en la/el que la aguja, que penetra en la película, sale de la película. Para determinar el tiempo libre de polvo, se añade de manera continua arena a la superficie de recubrimiento; el tiempo libre de polvo se mide eliminando la arena de la superficie de recubrimiento y midiendo la distancia/el tiempo en la/el que la arena se pega sobre la superficie de recubrimiento.

10 Los resultados para las composiciones inventivas, especialmente si se comparan con los dos ejemplos comparativos (= Comp.) proporcionados en la tabla 2, muestran tiempos de curado excelentes para ambos métodos de medición de curado total y libre de polvo incluso a 0°C, lo que es muy excepcional para sistemas epoxídicos.

15 La tabla 3 a continuación proporciona la dureza en Shore D en función de los tiempos de curado a diferentes temperaturas de curado y condiciones de humedad relativa del aire para las formulaciones 1, 2 y 3 tal como se enumera en la tabla 2.

Tabla 3: Dureza en valores de Shore D para algunos recubrimientos en función del tiempo de curado y en diferentes condiciones de humedad relativa del aire.

Valores Shore D ¹⁾ para la formulación	1	2	3
tras 1 día (d) a 0°C	45	30	70
7 d a 0°C	70	70	75
21 d a 0°C	70	75	76
tras 1 día (d) a 5°C	65	65	70
7 d a 5°C	75	75	75
21 d a 5°C	75	80	80
tras 1 día (d) a 23°C/humedad rel. del aire del 50%	79	81	80
7 d a 23°C/humedad rel. del aire del 50%	79	81	80
21 d a 23°C/humedad rel. del aire del 50%	79	81	80
tras 1 día (d) a 23°C/humedad rel. del aire del 100%	80	81	78
7 d a 23°C/humedad rel. del aire del 100%	80	81	78
21 d a 23°C/humedad rel. del aire del 100%	80	81	80

¹⁾ Se midió la dureza Shore usando una muestra de 4 mm de espesor seguido de la prueba de dureza Shore D ISO 868 y DIN 53505 (método A/D)

5 Los resultados de la tabla 3 muestran que las tres formulaciones muestran una dureza Shore D muy alta tras el curado de un día a 5°C con valores por encima de 60, lo que muestra la velocidad de curado rápida excepcional de tales sistemas.

10 B) Propiedades de curado de endurecedores híbridos a base de la amina MXDA y diferentes tipos de novolacas: novolaca de bisfenol A, novolaca de bisfenol F.

Se han preparado las siguientes novolacas según procedimientos bien conocidos, haciendo reaccionar formaldehído o paraformaldehído con compuesto(s) fenólico(s) (tal(es) como bisfenol A y bisfenol F) usando un catalizador tal como ácido oxálico.

15 Ejemplo de síntesis de una novolaca a partir de bisfenol A

Se mezclan 114,15 g (0,5 mol) de bisfenol A, 34,5 g de una disolución acuosa de formaldehído al 37% y 2,02 g de ácido oxálico y se calientan hasta 130°C con agitación y flujo de nitrógeno en el plazo de 25 min., y se mantienen a esta temperatura durante 1 h 30 min. Tras este tiempo, se elimina el agua formada mediante destilación a presión reducida de 50 mbar a 170°C durante 2 h 20 min. y finalmente se aumenta la temperatura hasta 190°C para descargar el polímero formado, cuyas características se proporcionan en la tabla 4.

25 Ejemplo de preparación de una novolaca a partir de bisfenol F

Se mezclan 100 g (0,5 mol) de bisfenol F, 30,44 g de una disolución acuosa de formaldehído al 37% y 2,02 g de ácido oxálico y se calienta hasta 130°C con agitación y flujo de nitrógeno en el plazo de 20 min., y se mantiene a esta temperatura durante 2 h 30 min. Tras este tiempo, se elimina el agua formada mediante destilación a presión reducida de 30 mbar a 170°C durante 2 h 35 min. y finalmente se descarga el polímero formado a tal temperatura de 170°C, cuyas características se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4: Características de GPC de diferentes novolacas sintetizadas

Novolacas a partir de:	Bisfenol A	Bisfenol F
Nm ¹⁾	1062	1075
Pm ¹⁾	2631	3066
Ip ¹⁾	2,48	2,85
Contenido en monómero libre restante (% en peso) ²⁾	15,0	11,8
Tg (°C) ³⁾	99,3	74,5

¹⁾ Nm y Pm determinados usando GPC-RI con calibración de poliestireno; ²⁾ determinado mediante HPLC con patrón externo; ³⁾ se determinó la temperatura de transición vítrea mediante DSC usando una tasa de calor de 10°C/min. y se tomaron tras la 1ª exploración en el punto de inflexión.

Se han preparado los siguientes endurecedores híbridos disolviendo las resinas novolacas mencionadas anteriormente en MXDA a una temperatura de 100°C; las características de las combinaciones de endurecedor híbrido se proporcionan a continuación en la tabla 5.

5

Tabla 5: Composiciones de endurecedor híbrido de amina MXDA mezcladas con diferentes resinas novolacas

Combinación	D	E
MXDA ¹⁾	70	70
Novolaca a partir de bisfenol A (% en peso)	30	-
Novolaca a partir de bisfenol F (% en peso)	-	30
Viscosidad a 25°C ²⁾	2300	5600
¹⁾ MXDA = m-xililendiamina en % en peso, ²⁾ Se determinó la viscosidad de la combinación de amina/novolaca a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 a 500 rpm y con cono 6		

10 También se determinaron las propiedades de curado de endurecedores híbridos a base de otros tipos de novolacas en la tabla 6. Ambas combinaciones de la novolaca a partir de bisfenol A con MXDA (combinación de endurecedor D) y la novolaca a partir de bisfenol F con MXDA (combinación de endurecedor E) mejoran la velocidad de curado del sistema pero son menos eficaces que la combinación de la novolaca a base de fenol Supraplast 3616 con MXDA.

15 **Tabla 6:** Propiedades de curado de los endurecedores de amina / novolaca híbridos a partir de bisfenol A o bisfenol F

Formulación	4	5	Comp. 3
Resina epoxídica ¹⁾	79,32	79,32	84,56
Combinación de amina/novolaca D) ²⁾	20,68	---	---
Combinación de amina/novolaca E) ²⁾	---	20,68	---
MXDA ³⁾	---	---	15,44
Viscosidad de la formulación a 25°C ⁴⁾	4500	5100	920
Curado total a 0°C (horas) ⁵⁾	8,5	9,0	11,0
Libre de polvo a 0°C (horas) ⁶⁾	>24	>24 h	4,0
Curado total a 5°C (horas) ⁵⁾	6	8,5	10,5
Libre de polvo a 5°C (horas) ⁶⁾	3,5	6,5	3,0
¹⁾ GY 250 con peso equivalente de epoxi de EEW 186 en % en peso; ²⁾ en % en peso; ³⁾ MXDA = m-xililendiamina en % en peso; ⁴⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm para la formulación 4, 5 y con cono 3 a 500 rpm para el ejemplo comparativo 3; ⁵⁾ ⁶⁾ se midieron los tiempos de curado en equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores (véase el método descrito anteriormente). El espesor de recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 µm.			

20 **C) Aducción de una mezcla de aminas MXDA/TMD con carbonato de propileno y modificación adicional con polifenol (Supraplast 3616)**

Se modificó una mezcla de amina de MXDA/TMD con una razón de 90/10 con carbonato de propileno siguiendo el procedimiento a continuación:

25 Se calentaron 76,50 g (0,562 mol) de amina metaxililendiamina (MXDA) y 8,50 g (0,054 mol) de mezcla de isómeros de trimetilhexametildiamina (TMD) hasta 80°C y entonces se añaden 15 g de carbonato de propileno (0,147 mol) a la mezcla de reacción en el plazo de 30 minutos. Entonces se calienta adicionalmente la mezcla de reacción durante 3 h a 80°C. El endurecedor de aducto de amina final F tiene una viscosidad inferior a 100 mPa*s (medida mediante CAP 2000, cono 3, 900 rpm). Entonces se mezclaron 70 g de aducto de MXDA/TMD-carbonato de propileno F con 30 g de Supraplast 3616 a 80°C proporcionando finalmente un endurecedor híbrido G en la tabla 7. Entonces se formuló este endurecedor híbrido y se sometió a prueba en combinación con una resina epoxídica (Araldite GY 250) y las propiedades de curado resultantes se proporcionan en la tabla 8. Es de interés mencionar en esta fase que también es posible añadir el carbonato de propileno directamente al componente epoxídico, la reacción entre

30

carbonato-amina se produce durante la fase de curado. Las propiedades de curado de ambos tipos de formulación se proporcionan en la tabla 8.

5 **Tabla 7:** Viscosidad de aducto de endurecedor híbrido [(MXDA/TMD) carbonato de propileno] combinado adicionalmente con Supraplast 3616 en comparación con endurecedor híbrido de MXDA/TMD/Supraplast 3616

Combinación de endurecedor	G	H
Endurecedor F ¹⁾	70	-
MXDA ²⁾	-	58,5
TMD ³⁾	-	6,5
Novolaca Supraplast 3616 ⁴⁾	30	35
Viscosidad del endurecedor a 25°C ⁵⁾	9400	1100
¹⁾ en % en peso; ²⁾ MXDA = m-xililendiamina en % en peso; ³⁾ TMD = trimetilhexametildiamina (mezcla de isómeros, véase la descripción anterior) en % en peso, ⁴⁾ en % en peso; ⁵⁾ Se determinó la viscosidad de la combinación de amina/novolaca a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 a 500 rpm y con cono 6.		

10 Los resultados con respecto a las viscosidades de las formulaciones a 25°C muestran que la mezcla previa de la resina epoxídica con carbonato de propileno reduce significativamente la viscosidad de una formulación inventiva, véanse los ejemplos 8 y 10 en comparación con el ejemplo 12 con el endurecedor híbrido H no modificado. Por el contrario, una modificación preliminar de la amina con carbonato de propileno (ejemplo 6 con el endurecedor G hecho reaccionar previamente) aumenta la viscosidad de la formulación final pero conduce aproximadamente al mismo tiempo de curado que para el endurecedor no modificado usando tal concentración de carbonato de propileno y en ausencia de disolvente. La ventaja de la modificación es sin embargo, una mejora apreciable de adhesión entre recubrimientos observada a tal nivel de modificación o incluso a una concentración superior de carbonato de propileno.

20 En general los tiempos de curado se ven ligeramente alterados por la modificación del sistema usando una concentración inferior al 5% en peso de carbonato de propileno y más visible en el caso de una modificación preliminar de la amina y una adición de un disolvente, mediante lo cual siempre se observa un aumento del tiempo de curado; sin embargo tal tipo de sistemas con endurecedores híbridos todavía se considera que son de curado muy rápido si se comparan con sistemas de amina pura.

25 A concentraciones mayores de carbonato de propileno (por encima del 5% en peso de carbonato de propileno basándose en la mezcla total GY250 / carbonato de propileno) los tiempos de curado se ven más afectados por tal modificación.

30 La modificación por la adición de un carbonato cíclico monofuncional que puede reaccionar con el componente de amina reduce de algo la densidad de reticulación del sistema, lo que a su vez puede conducir a una resistencia química reducida.

35 **Tabla 8:** Propiedades de un endurecedor híbrido modificado preliminar (hecho reaccionar previamente) de MXDA/TMD con carbonato de propileno y combinado adicionalmente con Supraplast 3616 en comparación con un endurecedor híbrido no modificado de MXDA/TMD/Supraplast 3616 combinado con GY 250 o una mezcla de GY 250 con carbonato de propileno.

Formulación	6	7	8	9	10	11	12	13
Mezcla de resina epoxídica: Araldite GY 250 / carbonato de propileno [97,3/2,7] ¹⁾	---	---	78,19	78,19	---	---	---	---
Mezcla de resina epoxídica: Araldite GY 250 / carbonato de propileno [95/5] ¹⁾	---	---	---	---	74,24	74,24	---	---
Resina ep. Araldite GY 250 ¹⁾	75,12	75,12	---	---	---	---	77,81	77,81
Endurecedor G ¹⁾	24,88	24,88	---	---	---	---	---	---
Endurecedor H ¹⁾	---	---	21,81	21,81	22,76	22,76	22,19	22,19
Mezcla de disolventes 1-butanol:xileno 4:1 ¹⁾	---	8,40	---	6,00	---	5,60	---	8,32
Viscosidad de la formulación a 25°C ²⁾	12300*	1020	4300	1040	3200	1030	7600	1280
Propiedades de curado								

Curado total a 0°C (horas) ³⁾	4	10	5	8	5	8	4	6
Libre de polvo a 0°C (horas) ⁴⁾	4	9	5	6	5	7	4	6
Curado total a 5°C (horas) ³⁾	3	7	4	6	3	6	3	5
Libre de polvo a 5°C (horas) ⁴⁾	2,5	3,5	4	2	5	2	3	1,5
Prueba de flexibilidad mediante:								
Prueba de mandril / 15 mm ⁵⁾ :								
Tras curado de 1 semana a 23°C	20°	30°	25°	30°	20°	25°	15°	30°
Tras curado de 2 semanas/23°C	20°	35°	30°	30°	25°	35°	25°	50°
Tras curado de 1 mes/23°C	30°	50°	30°	30°	35°	45°	35°	70°

¹⁾ Siendo muy reactivo, fue difícil medir la viscosidad.

El espesor de recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 150-200 µm.

¹⁾ en % en peso, ²⁾ Se determinó la viscosidad de la combinación de amina/novolaca a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 a 500 rpm y con cono 6; ^{3) 4)} se midieron los tiempos de curado en equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores (véase el método descrito anteriormente).

⁵⁾ Prueba de flexión sobre mandril de según la norma ISO 1519/73

D) Pruebas de migración de sistemas de (nuevo) revestimiento de agua de aplicación de endurecedores híbridos

Se obtuvieron los resultados de COT (carbono orgánico total) usando, para la preparación de la muestra, un método interno de curado y simulación de limpieza de tuberías. Se obtuvieron los resultados usando el siguiente método de preparación:

Se limpia el fondo de un vaso de precipitados que tiene un diámetro de 8 cm con acetona y agua desionizada. Se funde un material de 1 mm de espesor sobre el fondo del vaso de precipitados; se deja curar el material durante 3 horas a 3°C y tras este tiempo se limpia la superficie del material con una corriente de agua durante 1 hora para simular la limpieza de la tubería. Entonces se extrae el material con 200 ml de agua desionizada durante 24 horas y se analiza el extracto para determinar su contenido en COT (usando un método de la norma ISO 8245:1999). También se determinó el contenido en amina libre en el extracto mediante HPLC y CG-EM. Los resultados de la migración final se proporcionan en la tabla 9.

Tabla 9: Resultados de migración de amina libre y COT

Formulación	1	2	3	LD ^{*)}	DWL ^{**)}
COT [ppm]	0,18	0,58	0,57	0,01 ^{***)}	---
TMD [µg/l]	<60	Nd	<60	60 ^{****)}	250
MXDA [µg/l]	<5	<5	Nd	5 ^{*****)}	2,5

Nota: Los valores medidos reales están entre 0,38 y 0,77. Aunque el agua desionizada ya tiene por sí misma un COT de 0,2 ppm;

^{*)} LD: límite de detección; ^{**) DWL ((Drink Water Limits) límites de agua potable): límites provisionales de la lista positiva para agua potable propuestos por la legislación alemana y también por la Comisión de las Comunidades Europeas ^{***)} COT: 0,01 ppm es el límite de detección; ^{****)} TMD : 60 [µg/l o ppb] es el límite de detección obtenido mediante HPLC con derivatización preliminar de la amina TMD; ^{*****)} MXDA : [µg/l o ppb] es el límite de detección obtenido mediante CG-EM con derivatización preliminar de la amina MXDA; Nd: significa no determinado.}

Estos resultados muestran finalmente que incluso si los sistemas se curan a temperaturas de tan sólo 3°C, suministran concentraciones muy bajas de aminas libres tras la extracción con agua, que están por debajo de los límites indicados en la lista positiva europea de sustancias evaluadas usadas en la fabricación de plásticos para alimentos. Por tanto estos endurecedores también pueden cumplir los requisitos de los niveles de migración especificados en la directiva europea futura, y por tanto también en cada país, para agua potable.

E) Resistencia química de combinaciones de endurecedor híbrido combinadas con resina epoxídica

Se sometió a prueba la resistencia química sobre recubrimientos aplicados aproximadamente 500 micras de espesor sobre paneles de acero Sa 2^{1/2} tratados con chorro de arena, que se curaron durante 10 días a 23°C y 50% de h.r.

Se compararon las resistencias químicas de combinaciones de endurecedor híbrido inventivas con aquéllas de aminas no modificadas, por ejemplo TMD o MXDA, y también con aquéllas de mezclas de amina/resina novolaca que están en el límite superior de las composiciones reivindicadas en la patente WO 99/29757 por ejemplo a la

razón de amina/resina novolaca de 75/25.

5 En primer lugar, los resultados para la resistencia química de aminas puras como TMD y MXDA se proporcionan en las tablas 10 y 11 a continuación. Ambas aminas no muestran en absoluto resistencia frente a disolución acuosa de ácido acético al 5 y del 10% en peso, destruyéndose las películas en menos de 3 días una vez están en contacto con tales productos químicos agresivos.

Tabla 10:

Resistencia química del sistema puro MXDA/Araldite GY250 (sistema no modificado)																
Epóxido/Endurecedor	Araldite GY250:MXDA: 84,56 partes / 15,44 partes															
Duración (d, s, m) ¹⁾	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11	12
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH al 10%	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH al 5%	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘

Para las tablas 10 a 17:
 1) d, s, m = días, semanas, meses;
 la superficie de recubrimiento es o bien ■ = resistente a, ⌘ = atacada por, o bien □ destruida por el producto químico

Tabla 11:

Resistencia química del sistema puro TMD/Araldite GY250 (sistema no modificado)																
Epóxido/Endurecedor Duración (d, s, m) ¹⁾	Araldite GY250: TMD: 82,32 partes / 17,68 partes															
	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11	12 m
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
CH ₃ COOH al 10%	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
CH ₃ COOH al 5%	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘

5 La resistencia química de recubrimientos preparados con las aminas anteriores que contienen Supraplast 3616 de aproximadamente el 25% en peso, el límite superior que se menciona en la patente WO 99/29757, se proporciona en las tablas 12 y 13. La resistencia química se mejora un poco en comparación con los sistemas puros en ambos casos de TMD y MXDA, pero los recubrimientos son atacados o destruidos en un tiempo corto en el caso de un producto químico agresivo en forma de una disolución acuosa del 10% en peso de ácido acético.

Tabla 12: Resistencia química de MXDA que contiene el 25% en peso de resina novolaca Supraplast 3616

Epóxido/Endurecedor Duración (d, s, m)	Araldite GY250: MXDA/Supraplast 75/25: 80,43 p./19,57 p.															
	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10	11	12
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH al 10%	■	■	⊗	⊗	⊗	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH al 5%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Tabla 13: Resistencia química de TMD que contiene el 25% en peso de resina novolaca Supraplast 3616

Epóxido/Endurecedor Duración (d, s, m)	Araldite GY250: MIXDA: 77,74 p. /22,26 p.															
	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10 m	11	12 m
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞
CH ₃ COOH al 10%	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞
CH ₃ COOH 5%	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞	☞

5 La resistencia química de las composiciones híbridas inventivas que contienen cantidades altas de Supraplast 3616 se proporciona para ambos casos de MXDA y TMD respectivamente en las tablas 14 y 15 a continuación. La resistencia de los recubrimientos se mejora especialmente en el caso de endurecedor de TMD para el que la resistencia frente a una disolución acuosa de ácido acético al 5% en peso supera los 7 meses y sólo es un poco atacada por una disolución acuosa de ácido acético al 5% en peso tras 12 meses de exposición. También el tiempo de resistencia frente al producto químico muy agresivo en forma de una disolución acuosa de ácido acético al 10% en peso se prolonga en ambos casos durante un par de meses.

Tabla 14:

Resistencia química de MXDA que contiene el 41% en peso de resina novolaca Supraplast 3616																
Epóxido/Endurecedor																
Araldite GY250:MXDA/Supraplast 59/41: 76,36 p. / 23,64 p.																
Duración (d, s, m)	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10 m	11 m	12 m
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH al 10%	■	■	■	■	■	■	⌘	□	□	□	□	□	□	□	□	□
CH ₃ COOH al 5%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Tabla 15:

Resistencia química de TMD que contiene el 40% en peso de resina novolaca Supraplast 3616																
Epóxido/Endurecedor		Araldite GY250:MXDA / Supraplast 3616 60/40: 73,64 p. /26,36 p.														
Duración (d, s, m)	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10 m	11 m	12 m
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	■	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
CH ₃ COOH al 10%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
CH ₃ COOH al 5%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

5 Los resultados con respecto a la resistencia química de un sistema curado con una combinación de endurecedor híbrido inventiva adicionalmente modificada mediante la adición de cantidades minoritarias del 1 o el 2% en peso de ácido salicílico se proporcionan en las siguientes tablas 16 y 17. Los resultados obtenidos de resistencia química frente a ácido acético acuoso al 10% en peso son de manera sorprendente excepcionalmente buenos. Dicho sistema modificado muestra una mejora real de la resistencia frente a un producto químico de este tipo, que sólo era posible hasta ahora con una mezcla de aminas aromáticas a base de diaminodifenilmetano (DDM):

Tabla 16: Resistencia química de endurecedor híbrido compuesto por el 62,37% en peso de MXDA, el 36,63% en peso de resina novolaca Supraplast 3616 y el 1% en peso de ácido salicílico.

Epóxido/Endurecedor Duración (d, s, m)	Araldite GY250: MXDA/Supraplast/ácido salicílico:62,37/36,63/1,00:												79,14 p. / 20,86 p.			
	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10 m	11 m	12 m
C ₈ H ₄ (CH ₃) ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
C ₂ H ₅ OH al 95%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
CH ₃ COOH al 10%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
CH ₃ COOH al 5%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación

Tabla 17: Resistencia química de endurecedor híbrido compuesto por el 62,37% en peso de MXDA, el 36,63% en peso de resina novolaca Supraplast 3616 y el 2% en peso de ácido salicílico.

Epóxido/Endurecedor Duración (d, s, m)	Araldite GY250:MXDA/Supraplast/ácido salicílico: 60,76/37,24/2,00:												78,71 p. / 21,29 p.				
	1 d	3 d	1 s	2 s	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m	9 m	10 m	11 m	12 m	
$C_6H_4(CH_3)_2$	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
C_2H_5OH al 95%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
CH_3COOH al 10%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación
CH_3COOH al 5%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	En evaluación

F) Resistencia a la corrosión de un sistema híbrido a base de TMD/Supraplast 3616

Se midió la resistencia a la corrosión siguiendo las normas DIN 35167 y DIN 50021 -SS, la prueba de pulverización de sal. Se formuló el endurecedor híbrido C [TMD/Supraplast 60/40] de la tabla 1 como una capa de preparación anticorrosiva tal como se proporciona en la tabla 18 y se aplicó con una pistola de pulverización sobre paneles de acero Sa 2^{1/2} tratados con chorro de arena de 100 mm x 70 mm a un espesor de 160 μm y 80 μm. Se dejaron curar los paneles recubiertos durante 7 días a 23°C / 50% de h.r. Tras este tiempo, se trazaron los paneles recubiertos en forma de X con el Scratch Stylus 463 de Erichsen, siendo cada rama aproximadamente de 5 cm de longitud. Entonces se expusieron los paneles a pulverización de sal durante diferentes tiempos, por ejemplo 500 h, 1000 h, 2000 h y 4000 h.

Tabla 18: Formulación de capa de preparación anticorrosiva usando el endurecedor C

Formulación de capa de preparación de epoxi/endurecedor híbrido	Partes en peso
GY 250	85,1
Luvotix P 25 X (espesante)	8,1
ZP 10 (fosfato de zinc)	22,5
Talco 10 MO	75,3
Óxido de hierro 130	14,85
BaSO ₄ EWO S	30,1
Xileno-butanol 4:1	69,5
Endurecedor C	30,4
- Luvotix P 25 X es un agente tixotrópico (Lehmann&Voss&Co); fosfato de zinc ZP 10 (Heubach GmbH) - Talco 10 MO (Talco de Luzenac France); sulfato de bario EWO [®] -S (Sachtleben Chemie GmbH) - Óxido de hierro rojo 130 (BAYER); - Endurecedor C (véase la tabla 1)	

Los resultados de la prueba de corrosión para la formulación de capa de preparación usando el endurecedor híbrido C (véase la tabla 1) se proporcionan en la tabla 19 a continuación. El valor W_A en la fórmula (III) depende del área de corrosión bajo el recubrimiento creada durante el tiempo de exposición. Cuanto mayor se vuelve este valor, peor es la resistencia a la corrosión del recubrimiento. En el presente caso, se observó una corrosión bajo el recubrimiento mínima durante un tiempo de exposición de casi 4000 h.

$$\text{Fórmula (III): } W_A = \frac{A_1 - A_0}{2} \cdot \frac{1}{L}$$

A₁ = Superficie total de la zona bajo la corrosión en mm²;

A₀ = Superficie de la línea marcada en mm²;

L = Longitud de la línea marcada en mm

Tabla 19: Valor W_A obtenido a diferentes tiempos de corrosión para el endurecedor híbrido C en la tabla 1

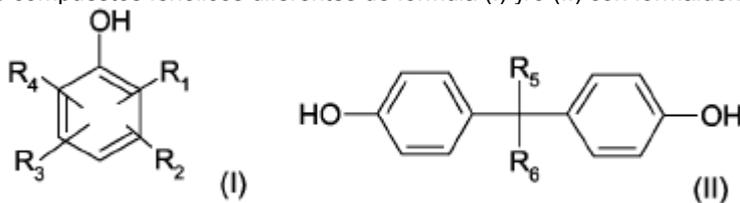
Sistema / Tiempo de exposición	500 h	1000 h	2000 h	4000 h
W _A para TMD/ Supraplast [60/40] 80 μm	0	7	8	16
W _A para TMD/ Supraplast [60/40] 160 μm	1	13	15	16
Superficie corroída en mm ² para MD/ Supraplast [60/40] 80 μm	0	153	177	337
Superficie corroída en mm ² para MD/ Supraplast [60/40] 160 μm	30	261	310	334
A ₀ = Superficie de la línea marcada en mm ² = 10 x 1 mm ²				
L = Longitud de la línea marcada en mm = 10 mm				

Los recubrimientos preparados con tal endurecedor híbrido a base de TMD muestran posteriormente una resistencia excelente a la corrosión con corrosión bajo el recubrimiento mínima y pueden por ejemplo pueden usarse adicionalmente en formulación de capas de preparación navales.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende a) una resina epoxídica que contiene como promedio más de un grupo epoxi por molécula, y b) como agente de curado un endurecedor híbrido, siendo dicho endurecedor una combinación de b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas que contienen grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos, conteniendo dicho compuesto amínico, como promedio por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y b2) una novolaca de polifenol, y en la que la novolaca de polifenol se usa en una cantidad de desde el 30% hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor b1) y b2) y en la que la combinación de endurecedor es líquida a una temperatura de 20 +/- 5°C.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la novolaca de polifenol es un homopolímero que resulta de la condensación de compuestos fenólicos de fórmula (I) o (II) con formaldehído (paraformaldehído) o un copolímero de compuestos fenólicos diferentes de fórmula (I) y/o (II) con formaldehído (paraformaldehído):



en la que en la fórmula (I) y (II) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , independientemente entre sí son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen de 1 a 15 átomos de carbono, y R_5 , R_6 independientemente entre sí representan H, CH_3 , CF_3 .

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la novolaca de polifenol comprende compuestos fenólicos libres sin reaccionar, preferiblemente compuestos de fórmula (I) y/o (II), en una cantidad no superior al 20%, preferiblemente inferior al 15% y lo más preferiblemente inferior al 10% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor b1) y b2).

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que como componente b1) se usa una amina seleccionada de aminas alifáticas, cicloalifáticas y aralifáticas.

5. Composición según la reivindicación 4, en la que la amina se selecciona de m-xililendiamina, isoforondiamina, trimetilhexametilendiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, dietilentetramina y diaminodieciclohexilmetano.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el carbonato cíclico se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno y carbonato de 1,2-butileno.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente a) se selecciona de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, poliglicidil éter de novolacas de cresol o fenol polihidroxiado, mono o poliglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxiados, mono o poliglicidil éter de alcoholes alifáticos mono o polihidroxiados.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente a) se mezcla previamente con un diluyente reactivo.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente a) se mezcla previamente con un carbonato cíclico.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además aditivos inorgánicos y/u orgánicos seleccionados de aditivos de control de flujo, agentes antiespumantes, agentes antipandeo, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores, plastificantes, retardadores de llama, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos, disolventes y pigmentos anticorrosivos.

11. Composición según la reivindicación 10, en la que como aditivo se usa ácido salicílico.

12. Material curado obtenido a partir del curado de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para proporcionar adhesivos y recubrimientos protectores.

14. Uso de una combinación de endurecedor b) como agente de curado, siendo dicho endurecedor una combinación de b1) un compuesto amínico seleccionado de aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, amidoaminas que contienen grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos, aductos de dichas aminas o amidoaminas preparados a partir de carbonatos cíclicos, conteniendo dicho compuesto amínico, como promedio por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a átomos de nitrógeno, y b2) una novolaca de polifenol, y en la que la novolaca de polifenol se usa en una cantidad del 30-45% en peso, preferiblemente desde el 35 hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la combinación de endurecedor que comprende los componentes b1) y b2) y en la que la combinación de endurecedor es líquida a una temperatura de 20 +/- 5°C.
- 5
- 10