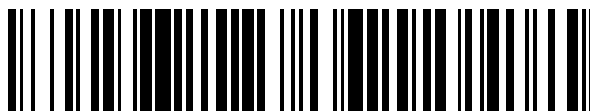


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 726**

51 Int. Cl.:
C08G 59/18 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06012238 .9**
96 Fecha de presentación: **14.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1736494**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **AGENTES DE CURADO PARA REVESTIMIENTOS.**

30 Prioridad:
23.06.2005 DE 10529143

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

73 Titular/es:
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**Sabbadini, Giorgio;
Roloff, Thorsten;
Birnbrich, Paul y
Thomas, Hans-Josef**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

ES 2 375 726 T3

DESCRIPCIÓN

Agentes de curado para revestimientos

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a masas de revestimiento con baja tendencia a la contracción. Estas masas de revestimiento son obtenibles mediante reacción de resinas de epóxido y agentes especiales de curado acordes con la invención, donde esos agentes de curado son obtenibles, en lo cual una mezcla de óxido de polialquileno epoxidado, un hidroxicompuento epoxidado aromático y un hidroxicompuento aromático reaccionan hasta dar un primer producto intermedio, este producto intermedio reacciona a continuación con una poliamina hasta dar un segundo producto intermedio y éste reacciona finalmente con compuestos carbonílicos o nitrilos α,β -insaturados.

10 Estado de la técnica

US-A-4,608,405 describe agentes de curado para resinas de epóxido. Estos agentes de curado son producidos como sigue: se hace reaccionar un primer compuesto intermedio, un compuesto diepóxido (a) que es obtenible mediante reacción de diglicidiléteres de fenoles dibásicos, diglicidiléteres de dihidroxi-poliéteres alifáticos y fenoles dibásicos con una poliamina (b), que contiene grupos amino primarios hasta dar un segundo compuesto intermedio, donde vale la premisa según la cual prácticamente todos los grupos epóxido presentes en (a) reaccionan de modo prácticamente cuantitativo con la poliamina (b). A continuación el segundo compuesto intermedio obtenido reacciona con un compuesto (c) del grupo de los monoepóxidos o ácidos monocarboxílicos, donde vale la premisa según la cual por lo menos todos los grupos amino primarios de la poliamina (b) reaccionan con los compuestos (c), donde surge un tercer compuesto intermedio, el cual es transformado finalmente en un compuesto iónico mediante adición de un ácido volátil como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Este último compuesto iónico representa según la manifestación de la US-A-4,608,405 un agente de curado para resinas de epóxido a base de agua.

WO 93/21250 describe un método para la producción de emulsiones acuosas de agentes de curado de resinas de epóxido, que contienen grupos amino libres. Estos agentes de curado de resinas de epóxido son por su lado productos de adición de resinas de epóxido y compuestos que contienen grupos amino.

25 EP-A-253,405 describe mezclas que contienen resinas catiónicas de epóxido. Estas son producidas mediante la reacción de un componente (a) que contiene un diglicidiléter de un poliol y un diglicidiléter de un fenol dibásico con un fenol (b) dibásico y dado el caso un agente de guarición (c), donde surge una resina de epóxido con anillos oxirano terminales. Estos anillos oxirano terminales son transformados entonces en grupos catiónicos, mediante reacción con nucleófilos y adición de un ácido orgánico y agua durante el proceso.

30 EP-A-1,518,875 describe agentes de curado para sistemas de resinas de epóxido a base de agua, donde estos agentes de curado son obtenibles mediante reacción de una mezcla de (a) por lo menos un óxido de polialquileno epoxidado, elegido de entre el grupo de óxidos de polietileno epoxidados, óxido de polipropileno epoxidado y óxido de polietilénpropileno, (b) por lo menos un hidroxicompuento aromático epoxidado elegido de entre el grupo del bisfenol-A-epóxido y el bisfenol-F-epóxido y (c) por lo menos un hidroxicompuento aromático elegido de entre el grupo de bisfenol-A y bisfenol-F para dar un producto intermedio y este producto intermedio reacciona a continuación con una poliamina (E).

Descripción de la invención

40 Es objeto de la presente invención poner a disposición agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, en cuyo uso por la reacción con resinas de epóxido surgen masas de cobertura o bien revestimientos, los cuales se distinguen por una vida útil comparativamente larga, el denominado período de aplicación. En ello, debería reconocerse el final de la vida útil por una clara elevación de la viscosidad de la mezcla. Además estos agentes de curado deberían tener la propiedad de ser autoemulsificables en agua. Otro objeto era que estos agentes de curado deberían poder emulsificar resinas de epóxido líquidas en agua o bien en sistemas acuosos. Otro objeto consiste en poner a disposición agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, en cuyo empleo, por la reacción con resinas de epóxido surgen masas de cobertura o bien revestimientos que se distinguen por una tendencia particularmente baja a la contracción. Otro objeto consiste en poner a disposición agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, que después de cortos tiempos de secado muestran un claro desarrollo de dureza.

50 Se ha encontrado sorprendentemente ahora que las masas de cobertura que son obtenibles mediante reacción de resinas de epóxido y agentes especiales de curado, satisfacen de modo sobresaliente estas exigencias, donde estos agentes especiales de curado son obtenibles mediante reacción de una mezcla de óxidos de polialquileno epoxidados, hidroxicompuentos aromáticos epoxidados e hidroxicompuentos aromáticos hasta dar un primer

producto intermedio, subsiguiente reacción de este producto intermedio con poliamina hasta un segundo producto intermedio, y a continuación reacción de este con compuestos carbonílicos o nitrilos α,β -insaturados. La ambigüedad a través de ello se establece porque en el marco de la presente inscripción bajo la expresión "compuestos carbonílicos o nitrilos α,β -insaturados" siempre se entiende por compuestos carbonílicos α,β -insaturados o nitrilos α,β -insaturados.

Son objetos de la invención primero agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua donde estos agentes de curado son obtenibles mediante reacción de

(A) por lo menos un óxido de polialquileño epoxidado, elegido de entre el grupo de óxidos de polietileno epoxidados, de óxidos de polipropileno epoxidados y óxidos de polietilenpropileno,

(B) por lo menos un hidroxicompuesto aromático epoxidado elegido de entre el grupo de bisfenol-A-epóxido y el bisfenol-F-epóxido y

(C) por lo menos un hidroxicompuesto aromático elegido de entre el grupo de bisfenol-A y bisfenol-F

hasta dar un primer producto intermedio (Z1), subsiguiente reacción de este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E) hasta dar un segundo producto intermedio (Z2) y finalmente reacción de este producto intermedio (Z2) con por lo menos un compuesto (F), con la premisa de que los compuestos (F) son elegidos de entre el grupo de compuestos carbonílicos o nitrilos α,β -insaturados y la otra premisa según la cual reaccionan por lo menos 1% y como máximo 99% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2).

Considerando las propiedades muy sobresalientes del agente de curado acorde con la invención, se puntualiza en particular que los tiempos de elaboración (vidas útiles) de barnices transparentes, que están disponibles mediante el empleo de los agentes de curado acordes con la invención, son notables. Con recetas de barnices transparentes a base de los agentes de curado acordes con la invención según la tabla 1 de la parte de los ejemplos de la presente inscripción, es posible sin problema un revestimiento de barniz transparente aun después de 60 minutos, donde se obtiene un barniz claro, transparente e incoloro. El final de vida útil (período de aplicación) es caracterizado por una clara elevación de la viscosidad de la mezcla y en eso se reconoce fácilmente que la viscosidad se eleva en más de tres veces respecto a la viscosidad de partida.

Otro objeto de la invención es el empleo de agentes de curado acordes con la invención para la producción de barnices transparentes, masas de revestimiento y similares.

Para los compuestos (A)

En el marco de la presente invención, se entiende por óxidos de polietileno epoxidados los que son obtenibles mediante transformación de los dos grupos OH terminales del óxido de polietileno en grupos oxirano, por ejemplo mediante reacción con epiclorhidrina. El óxido de polietileno empleado puede en ello exhibir un peso molecular promedio en el rango de 80 a 3000; puede ser producido iniciando la polimerización de óxido de etileno sobre un alquilendiol con C_2 - C_{18} en la forma conocida por los expertos.

En el marco de la presente invención, se entiende por óxidos de polipropileno epoxidados a los compuestos que son obtenibles mediante transformación de los dos grupos terminales de óxidos de polipropileno en grupos oxirano, por ejemplo mediante reacción con epiclorhidrina. El óxido de polipropileno empleado puede en ello exhibir un peso molecular promedio en el rango de 110 a 3000; puede ser producido iniciando la polimerización del óxido de propileno en un alquilendiol con C_2 - C_{18} en la forma conocida por los expertos.

En el marco de la presente invención, se entiende por óxidos de polietilenpropileno los que son obtenibles mediante transformación de los dos grupos OH terminales de óxido de polietilenpropileno en grupos oxirano, por ejemplo mediante reacción con epiclorhidrina. El óxido de polietilenpropileno empleado puede en ello exhibir un peso molecular promedio en el rango de 80 a 3000. Se entiende por óxidos de polietilenpropileno los compuestos que son obtenibles mediante copolimerización de óxidos de etileno y propileno, donde la polimerización de los dos reactivos puede ser ejecutada de modo simultáneo o en bloque, en la cual se inicia la polimerización del óxido de propileno y/o del óxido de etileno en un alquilendiol con C_2 - C_{18} en una forma conocida por los expertos.

Los compuestos (A) pueden ser empleados en forma individual o en mezcla mutua.

Para los compuestos (B)

En el marco de la invención, se entiende por bisfenol-A-epóxidos los compuestos comunes en general que son obtenibles mediante reacción de bisfenol-A con epiclorhidrina y/o polimerización de éste mediante reacción adicional con bisfenol A. De allí que estos compuestos son conocidos también bajo la denominación bisfenol-A-diglicidiléteres o en general como resinas de epóxido. Los productos comunes en el comercio son 828, 1001, 1002, 1003, 1004 entre otros, de la compañía Shell.

Los pesos moleculares de los bisfenol-A-epóxidos empleados están preferiblemente en el rango de 300 a 3000.

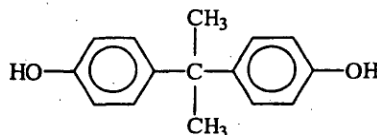
En el marco de la invención se entiende por bisfenol-F-epóxidos los compuestos comunes en general que son obtenibles mediante reacción de bisfenol-F con epiclorhidrina y/o por polimerización mediante otra transformación con bisfenol F. De allí que estos compuestos son también conocidos bajo la denominación bisfenol-F-diglicidiléteres o en general como resinas de epóxido bisfenol F.

Los pesos moleculares de los bisfenol-F-epóxidos empleados están preferiblemente en el rango de 270 a 3000.

Los compuestos (B) pueden ser empleados individualmente o en mezcla mutua.

Para los compuestos (C)

Bisfenol-A es conocido de modo correspondiente por los expertos y se caracteriza por la siguiente fórmula:



Bisfenol-A

Así mismo bisfenol-F es conocido de modo correspondiente por los expertos.

Los compuestos (C) pueden ser empleados individualmente o en mezcla mutua.

Para los compuestos (D)

En una forma de operar, para la producción del producto intermedio (Z1), el cual reacciona a continuación con las poliaminas (E) hasta el producto intermedio (Z2), se emplean aparte de los compuestos (A), (B) y (C) adicionalmente los compuestos (D). Los compuestos (D) son aquellos del grupo de los triglicidiléteres de trioles y de los diglicidiléteres de dioles. Como ejemplos de dioles y trioles adecuados que se basan en los compuestos (D), se mencionan: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y trimetilolpropano.

Los compuestos (D) pueden ser empleados individualmente o en mezcla mutua.

Se establece la claridad a través de: otro objeto de la invención son de modo correspondiente los agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, donde estos agentes de curado son obtenibles, mediante reacción de una mezcla de

(A) por lo menos un óxido de polialquileño epoxidado, elegido de entre el grupo de óxidos de polietileno epoxidados, de los óxidos de polipropileno epoxidados y de los óxidos de polietilenpropileno,

(B) por lo menos un hidroxicompuesto aromático epoxidado elegido de entre el grupo de bisfenol-A-epóxido y el bisfenol-F-epóxido,

(C) por lo menos un hidroxicompuesto aromático elegido de entre el grupo de bisfenol-A y bisfenol-F y

(D) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo de los triglicidiléteres de trioles y los diglicidiléteres de dioles

hasta un primer producto intermedio (Z1), subsiguiente reacción de este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E) hasta un segundo producto intermedio (Z2) y finalmente reacción de este producto intermedio (Z2) con por lo

menos un compuesto (F), con la premisa según la cual los compuestos (F) son elegidos de entre el grupo de los compuestos carbonílicos o nitrilos α,β insaturados y la otra premisa según la cual reaccionan por lo menos 1% y como máximo 99% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2).

Para los compuestos (E)

- 5 En el marco de la presente invención se entiende por poliaminas (E) las aminas, que contienen por lo menos dos grupos amino primarios por molécula. De modo opcional pueden estar presentes otros grupos amino. Como compuestos (E) pueden emplearse di- y poliaminas, aromáticas, alifáticas-aromáticas, cicloalifáticas y heterocíclicas.

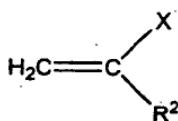
10 Son ejemplos de poliaminas (E) adecuadas: polietilenaminas (etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc.), 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 3,3,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 3,5,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, bis(3-aminopropil)amina, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,2-etandiamina, N-(3-aminopropil)-1,2-etandiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, las poli(alquilenoxid)diaminas y triaminas (como por ejemplo Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001), meta-xililendiamina, fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluenodiamina, isofofondiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiclohexilinetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, las mezclas de las poli(ciclohexil- aromático)aminas unidas por un puente metileno (también conocidas como MBPCAA) y poliaminoamidas. Se prefieren particularmente polietilenaminas, en particular dietilentriamina.

20 Los compuestos (E) pueden ser empleados individualmente o en mezcla mutua. En una forma de operar pueden reaccionar los compuestos (E) en combinación con aminas (E*). En ello aplica que las aminas (E*) son aminas que no caen en la definición mencionada arriba de aminas (E). Son ejemplos de tales aminas (E*) algunas aminas con sólo un grupo amino primario por molécula, acaso ciclohexilamina, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, anilina, Jeffamine M 2070, Jeffamine M 600, etanolamina.

En tanto se empleen mezclas de (E) y (E*), la fracción de (E) en éstas mezclas es de por lo menos 10 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso y en particular por lo menos 60 % en peso. En una forma preferida de operar se emplean uno o varios compuestos (E), sin embargo ningún compuesto (E*).

30 Para los compuestos (F)

En el marco de la presente invención, como compuestos carbonílicos o nitrilos α,β - insaturados (F) se usan en particular compuestos de la fórmula general (I)



(I)

en relación con esta fórmula (I):

- 35 • X significa un grupo $-\text{COR}^1$ o un grupo $-\text{CN}$,
- R^1 significa un grupo $-\text{O}-\text{R}^3$ o un grupo $-\text{NH}-\text{R}^3$,
- R^2 significa hidrógeno o un grupo metilo,
- R^3 significa hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C, que puede ser ramificado o no ramificado, saturado o no saturado.
- 40 Son ejemplos de tales compuestos el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo.

Para la producción del producto intermedio (Z1)

En una forma de operar, en la producción del producto intermedio (Z1) se emplean los compuestos (A) y (B) en una relación molar de 0,1:1 a 5:1. En una forma de operar en la producción del producto intermedio (Z1) se ajusta una relación molar de la suma de los compuestos (A) y (B) (estos compuestos contienen en cada caso dos grupos oxirano por molécula) al compuesto C (este compuesto contiene dos grupos OH por molécula) en el rango de 1,1:1 a 10:1. Con ello, esto es sinónimo a ajustar la relación equivalente de anillos oxirano en la suma de los compuestos (A) y (B) a los átomos reactivos de hidrógeno al compuesto (C) a un valor en el rango de 1,1:1 a 10:1.

En otra forma de operar, es decir en el caso donde en el curso de la producción del producto intermedio (Z2) se emplea también por lo menos un compuesto (D), se ajusta en la producción del producto intermedio (Z1) una relación molar de la suma de los compuestos (A), (B) y (D) (estos compuestos contienen en cada caso dos grupos oxirano por molécula) a compuesto C (este compuesto contiene dos grupos OH por molécula) en el rango de 1,1:1,0 a 10,0:1,0. Con ello, esto es sinónimo a ajustar la relación equivalente de anillos oxirano en la suma de los compuestos (A), (B) y (D) a átomos reactivos de hidrógeno del compuesto (C) a un valor en el rango de 1,1:1,0 a 10,0:1,0.

Respecto a esto la ambigüedad tiene la siguiente explicación: la expresión "relación equivalente" es familiar para los expertos. La idea básica detrás del concepto de equivalente de reacción es que para toda sustancia participante en una reacción se consideran los grupos reactivos que toman parte en la reacción objeto. Mediante la información de una relación equivalente se expresa entonces en qué relación numérica está mutuamente la totalidad de los grupos reactivos de los compuestos empleados. En ello, es de observar que se entiende por un grupo reactivo el grupo que tiene la mínima capacidad de reaccionar - el concepto del grupo reactivo por consiguiente no es equivalente al concepto de grupo funcional. En compuestos que tienen H ácidos significa que en verdad grupos OH o grupos NH representan tales grupos reactivos, pero no grupos NH₂, en los cuales tienen asiento dos átomos H reactivos en el mismo átomo de nitrógeno. Por lógicas razones, dentro de los grupos funcionales NH₂ se consideran como grupos reactivos los dos átomos de hidrógeno, de modo que los grupos funcionales NH₂ exhiben dos grupos reactivos es decir los átomos de hidrógeno

En una forma de operar se ejecuta la producción del producto intermedio (Z1) en presencia de un catalizador, en particular trifenilfosfina o yoduro de etiltrifenilfosfonio. En ello la cantidad del catalizador es aproximadamente 0,01 a 1,0 % en peso - referido a la cantidad total de compuestos (A), (B) y (C). El número epóxido (%EpO) del producto intermedio está preferiblemente por debajo de 10% EpO, en particular por debajo de < 5% EpO. La definición del número epóxido y las particularidades de la determinación analítica pueden ser tomadas de la parte de los ejemplos de esta inscripción.

Para la producción del producto intermedio (Z2)

Para la producción del producto intermedio (Z2) se hace reaccionar el ya mencionado producto intermedio (Z1) con una poliamina (E).

En una forma de operar se emplea el producto intermedio (Z1) y la poliamina (E) en tales cantidades que la relación equivalente de átomos reactivos de H en los átomos de nitrógeno amino de (E) a los grupos oxirano el compuesto intermedio (Z1) está en el rango de 4:1 a 100:1.

La reacción del producto intermedio (Z1) con la poliamina es ejecutada preferiblemente de modo que la poliamina está presente en exceso de modo que se asegura que esencialmente 1 molécula de la poliamina, preferiblemente dietilentriamina, reacciona con en cada caso uno de los grupos epóxido del compuesto intermedio (Z1). La amina en exceso puede ser separada por destilación para mantener el contenido de amina libre tan bajo como sea posible.

Para la producción del agente de curado acorde con la invención

Para la producción del agente de curado acorde con la invención reacciona el producto intermedio (Z2) con por lo menos un compuesto (F) y concretamente con la premisa según la cual reaccionan por lo menos 1 % y como máximo 99% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2). En una forma preferida de operar aplica la condición según la cual reaccionan por lo menos 25% y como máximo 75% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2). En una forma particularmente preferida de operar aplica la condición según la cual reaccionan por lo menos 40% y como máximo 60% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2).

Producción de masas de revestimiento

Otro objeto de la invención es un método para la producción de barnices transparentes, masas de revestimiento y similares, que son obtenibles mediante adición conjunta y reacción de los agentes de curado acordes con la invención arriba mencionados en medio acuoso bajo agitación con compuestos epóxido (G).

5 Los compuestos epóxido (G) son poliepóxidos con un promedio por lo menos dos grupos epóxido terminales o laterales por molécula. En ello, los compuestos epóxido pueden ser tanto saturados como también insaturados así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y también pueden exhibir grupos hidroxilo. Además ellos pueden contener aquellos sustituyentes, que bajo las condiciones de mezcla y reacción no provocan ninguna reacción secundaria interferente, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, agrupaciones éter y similares.

10 Preferiblemente estos compuestos epóxido son poliglicidiléteres a base de alcoholes polivalentes, preferiblemente divalentes, fenoles, productos de hidrogenación de estos fenoles y/o de novolacas (productos de reacción de fenoles mono o polivalentes con aldehídos, en particular formaldehído en presencia de catalizadores ácidos). El peso equivalente de epóxido de estos compuestos epóxido está preferiblemente entre 160 y 3200, en particular entre 170 y 830. El peso equivalente epóxido de una sustancia es definido en ello como la cantidad de sustancia (en gramos) que contiene 1 mol de anillo de oxirano.

15 Como fenoles polivalentes entran en consideración preferiblemente los siguientes compuestos: Resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), mezcla de isómeros de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi-benzofenol, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona entre otros así como los productos de cloración y bromación de los compuestos previamente mencionados; en ello se prefiere muy particularmente bisfenol A.

20

También son adecuados como compuestos (G) los poliglicidiléteres de alcoholes polivalentes. Como ejemplo de tales alcoholes polivalentes se mencionan etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, polioxipropilenglicoles ($n = 1 - 20$), 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y bis-(4-hidroxiciclohexil)-2,2-propano.

25 Pueden emplearse también como compuestos (G) poliglicidiléteres de ácidos policarboxílicos, que se obtienen por reacción de epíclorhidrina o epoxicompuestos similares con ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico; ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido linolénico dimerizado. Son ejemplos adipato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo.

30 Pueden emplearse también mezclas de varios compuestos epóxido (G).

En la producción de masas de revestimiento, en la cual reaccionan como se dijo arriba los agentes de curado acordes con la invención en medio acuoso con compuestos epóxido (G), pueden emplearse aditivos y/o sustancias auxiliares de elaboración pertinentes conocidas por demás por los expertos. Son ejemplos los pigmentos, cemento, grava, desaireadores, antiespumantes, auxiliares de dispersión, agentes antideposición, aceleradores, aminas libres,

35 aditivos de desarrollo de la reacción, mejoradores de conductividad.

Respecto al espesor de capa de las masas de revestimiento aplica que los agentes de curado acordes con la invención pueden ser empleados en masas de cobertura con espesores de capa de 0,01 a 10 mm, preferiblemente para espesores de capa de 0,05 a 3 mm.

40 Por demás aplica que la extraordinariamente baja tendencia a la contracción de las masas, alcanzada mediante el empleo del agente de curado que va a ser empleado de acuerdo con la invención, puede ser aún fortalecida de modo tendencial mediante el ajuste de un elevado contenido de pigmento.

Otro objeto de la invención son las masas curadas que son obtenibles mediante la reacción en medio acuoso de los agentes de curado acordes con la invención arriba mencionados con compuestos epóxido (G) y subsiguiente curado.

45 En una forma preferida de operar, las masas curadas son revestimientos para pisos. En una forma preferida de operar, estos revestimientos de pisos con un espesor de capa superior a 0,4 mm exhiben una contracción longitudinal inferior a 3% (medida a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50%).

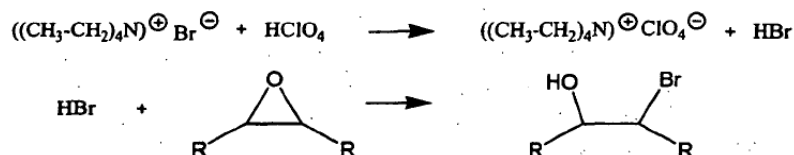
Ejemplos

Métodos de medición

Número epóxido (%EpO)

Para la caracterización del contenido de compuestos de grupos oxirano ("grupos epóxido") se ejecutó una titulación de epóxidos. El número epóxido (%EpO) allí obtenido indica cuántos gramos de oxígeno de oxirano están presentes en una muestra de 100 gramos.

- 5 La titulación se basa en el siguiente principio: se coloca una solución con exceso de bromuro de tetraetilamonio que contiene anillo oxirano. Después se titula la mezcla con una solución de ácido perclórico en ácido acético, donde se libera una cantidad equimolar de bromuro de hidrógeno. El bromuro de hidrógeno reacciona bajo apertura del anillo con los anillos oxirano y forman la correspondiente bromhidrina.



- 10 Como indicador se emplea cristal violeta. Se asume que la determinación ocurre en ausencia de agua, bases y aminas.

Se usaron los siguientes reactivos: (1) Ácido perclórico 0,1-N (compañía Merck) en ácido acético; (2) bromuro de tetraetilamonio (compañía Fluka) en forma de una solución de 100 g de bromuro de tetraetilamonio en 400 ml de ácido acético; (3) cristal violeta (compañía Merck); para la producción de la solución de indicador se disolvieron 0,2 g de cristal violeta en 100 ml ácido acético. Ejecución: se colocan 0,2 a 0,5 g de la muestra que contiene el anillo oxirano en un matraz erlenmeyer. Se disuelven las muestras en 50 ml de acetona anhidra. Después se añaden 10 ml de solución de bromuro de tetraetilamonio (ver arriba) y 3 gotas de solución de cristal violeta (ver arriba). Se titula la muestra con una solución 0,1-N de ácido perclórico en ácido acético. Se alcanza el punto final en el momento en que el color cambia de azul a verde. Antes de la realización de la verdadera titulación se ejecuta una prueba ciega (ésta no contiene compuesto oxirano), para eliminar los errores de medición.

Valoración: el contenido de epóxido %EpO es calculado como sigue:

$$\% \text{ EpO} = [(a - b) * 0,160] / E$$

a := mililitros de solución 0,1 N de HClO₄, que es requerida para la titulación

b := mililitros de solución de 0,1 N de HClO₄, que es requerida en la prueba ciega

- 25 E := peso neto de la muestra en gramos de peso equivalente de epóxido (EEW)

Peso equivalente epoxi (EEW)

El peso equivalente epoxi (EEW) puede ser calculado a partir del número epóxido como sigue:

$$16 * 100 / \% \text{ EpO} = \text{EEW}$$

Las dimensiones del EEW son g/eq.

- 30 Abreviaturas

En lo que sigue significan:

- EEW el peso equivalente epóxido (como se describió arriba).
- MW el peso molecular promedio

Ejemplo 1

Se mezclaron 44g de poli(propilenglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2g de bisfenol-A-diglicidiléter (Chemres E20 de la compañía Cognis EEW: 194), 14,0g de bisfenol A y 0,1g de trifenilfosfina. La mezcla así obtenida fue calentada a 160°C y se agitó a esta temperatura por aproximadamente 3h, hasta que se alcanzó un valor epóxido de 3,85%. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron a esta temperatura 121,4g de dietilentriamina. Después de la reducción de la exotermia se calentó nuevamente la mezcla de reacción por 2h a 160°C. Se separó por destilación al vacío el exceso de dietilentriamina (a una temperatura de fondo de 200°C y menos de 10 mbar), hasta que no destiló más amina libre. A continuación se enfrió la mezcla a 80°C y se añadieron gota a gota 4,9g de ácido acrílico considerando el desprendimiento de calor. Después de otras 2h de tiempo de reacción a 80°C se añadieron 93,0g de agua a la mezcla de reacción bajo buena agitación. Se obtuvieron 232,5g de un líquido claro color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 rpm, 40°C) : 2350 mPas.

Ejemplo 2

Se mezclaron 44g de poli(propilenglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2g de bisfenol-A-diglicidiléter (Chemres E20 de la compañía Cognis EEW: 194), 14,0g de bisfenol A y 0,1g de trifenilfosfina. La mezcla así obtenida fue calentada a 160°C y se agitó a esta temperatura por aproximadamente 3h, hasta que el valor epóxido fue de 3,85%. A continuación se enfrió a 60°C y a esta temperatura se añadieron 121,4g de dietilentriamina. Después de la reducción de generación de calor se calentó nuevamente la mezcla de reacción por 2h a 160°C. Se separó por destilación al vacío el exceso de dietilentriamina (a 200°C de temperatura de fondo y menos de 10 mbar), hasta que no destiló más amina libre. A continuación se enfrió la mezcla a 80°C y se añadieron gota a gota 7,1 g de acrilonitrilo considerando el desprendimiento de calor. Después de un tiempo de reacción de otras 2h a 80°C se añadieron a la mezcla de reacción 64,5g de agua bajo buena agitación. Se obtuvieron 236,2g de un líquido claro color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 rpm, 40°C) : 1340 mPas.

Ejemplo 3

Se mezclaron 44g de poli(propilenglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2g de bisfenol-A-diglicidiléter (Chemres E20 de la compañía Cognis EEW: 194), 14,0g de bisfenol A y 0,1g de trifenilfosfina. La mezcla así obtenida fue calentada a 160°C y se agitó a esta temperatura por aproximadamente 3h, hasta que el valor epóxido fue de 3,85%. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron a esta temperatura 121,4g de dietilentriamina. Después de la reducción de la exotermia se calentó nuevamente la mezcla de reacción por 2h a 160°C. Se separó por destilación el exceso de dietilentriamina al vacío (a 200°C de temperatura de fondo y menos de 10 mbar), hasta que no destiló más amina libre. A continuación se enfrió la mezcla a 80°C y se añadieron gota a gota 5,8g de ácido metacrílico considerando el desprendimiento de calor. Después de otras 2h de tiempo de reacción a 80°C se añadieron a la mezcla de reacción con buena agitación 64,5g de agua. Se obtuvieron 234,0g de un líquido claro color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 rpm, 40°C): 1700 mPas.

Ejemplo de comparación 1

Se mezclaron 44g de poli(propilenglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2g de bisfenol-A-diglicidiléter (Chemres E20 de la compañía Cognis EEW: 194), 14,0g de bisfenol A y 0,1g de trifenilfosfina. La mezcla así obtenida fue calentada a 160°C y se agitó a esta temperatura por aproximadamente 2h, hasta que el valor epóxido fue de 3,95%. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron a esta temperatura 91,1g de dietilentriamina. Después de la reducción de la generación de calor se calentó nuevamente la mezcla de reacción por 2h a 160°C. Se separó por destilación al vacío el exceso de dietilentriamina (a 200°C de temperatura de fondo y menos de 10 mbar), hasta que no destiló más amina libre. A continuación se enfrió la mezcla a 90°C y se le añadieron bajo buena agitación 89,5g de agua. Se obtuvieron 205,6g gramos de un líquido claro color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 rpm, 40°C): 2140 mPas. Número de amina: 134.

Pruebas técnicas de aplicación

1. Propiedades de barniz transparente

Los agentes de curado según los ejemplos 1 a 3 (agente de curado al 60% en agua) y según el ejemplo de comparación 1 (agente de curado al 60% en agua) fueron formulados hasta un barniz transparente mediante mezclado de las cantidades de los componentes Nr. 1 a 3 indicadas en la tabla 1 (la numeración de los componentes empleados Nr. 1 a 3 se toma en la primera columna de la tabla 1).

Para eso se combinaron íntimamente los componentes Nr. 1 (resina de epóxido) y Nr. 2 (agente de curado al 60% en agua) bajo agitación manual con una espátula de madera en un recipiente de vidrio, con el componente 3 (agua), hasta que surgió una emulsión homogénea. A continuación la emulsión fue aplicada con un rascador (0,1 mm) sobre disco de vidrio y se dejó curar a 20 grados Celsius. Después de uno y después de siete días se determinó en cada

caso la dureza al péndulo según König (DIN 53157) con un aparato de medición de dureza al péndulo (tipo 299, Erichsen).

En todos los casos se reconoció un final de vida útil mediante una clara elevación de la viscosidad de la emulsión a más de 3 veces el valor de viscosidad inicial. El vida útil fue de aproximadamente 60 minutos en todos los casos.

- 5 Las placas obtenidas eran transparentes e incoloras. El tiempo libre de pegado (tiempo después del cual no se adhería más ninguna esfera de vidrio o polvo de vidrio sobre la película) fue en todos lados de aproximadamente 1 hora.

Tabla 1: Formulaciones de barnices transparentes

Nr.	Propiedades/prueba	B1	B2	B3	V1
	Barniz				
1	Chemres E30 (g)	10,0	10,0	10,0	10,0
2	Agente de curado al 60 % en agua (g)	13,8	14,0	13,9	11,7
3	Agua (g)	11,0	12,0	11,0	9,7
	Dureza de péndulo según König, después de 1 día (película de 0,1mm)	175	175	169	160
	Dureza de péndulo según König, después de 7 días (película de 0,1mm)	202	193	183	179
	Período de aplicación min.	65	60	70	48

- 10 Los datos B1, B2 etc.. en las filas más altas de la tabla 1 se entienden como sigue:

- B1 significa que la formulación de laca transparente según la columna B1 contenía como componente Nr. 2 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo 1.

- B2 significa que la formulación de laca transparente según la columna B2 contenía como componente Nr. 2 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo 2.

- 15 • B3 significa que la formulación de laca transparente según la columna B3 contenía como componente Nr. 2 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo 3.

- V 1 significa que la formulación de laca transparente según la columna V 1 contenía como componente Nr. 2 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo de comparación 1.

- 20 Los datos en las columnas B1, B2 etc. están respecto a los datos de cantidades de los componentes empleados, en gramos. El período de aplicación de la mezcla en curado fue determinado mediante medición continua de la viscosidad en un recipiente atemperado a 20°C por medio de Brookfield DV II, aguja RV 7, a 20 rpm. En ello como se definió el fin del vida útil a una viscosidad de 20000 mPas.

2. Masas de revestimiento para pisos para la determinación del valor de contracción

- 25 A los agentes de curado de los ejemplos 1 a 3 (agentes de curado al 60% en agua) y según el ejemplo de comparación 1 (agente de curado al 60% en agua) se añadieron de modo correspondiente las cantidades indicadas en la tabla 2 de los componentes líquidos (componentes Nr. 6, 7, 8, 9, y 10) y se homogeneizaron en el agitador Pendraulik. A continuación se incorporaron los pigmentos (componentes Nr. 2, 3, 4, 5 y 11) uno después de otro agitando homogéneamente y se dispersaron por aproximadamente 20 minutos mediante el agitador Pendraulik.

ES 2 375 726 T3

A continuación se añadieron a la mezcla los componentes Nr. 12 y Nr. 13 y se homogeneizaron por aproximadamente 4 minutos por medio de la agitador Pendraulik.

La numeración de los componentes Nr. 1 a Nr. 13 empleados en las recetas se toma de la primera columna de la tabla 2.

5 Como componente 6 se empleó Foammaster 223. En ello, es un antiespumante (compañía Cognis).

Como componente 7 se empleó Loxanol DPN. En ello, es un prolongador del tiempo de abertura (compañía Cognis).

Como componente 8 se empleó Dowanol TPM. En ello, es un solvente auxiliar (compañía Cognis).

Como componente 9 se empleó DSX 1550. En ello, es un agente de espesante (compañía Cognis).

Como componente 12 se empleó Chemres E95. En ello, es una resina de epóxido (compañía Cognis).

10 En todos los casos, se ajustó una relación constante de materiales de relleno a agente ligante de 4,2 : 1. Para la medición de la contracción longitudinal, la formulación de revestimiento para pisos así obtenida fue vertida en una forma de teflón previamente alistada (longitud: 150mm, ancho: 20mm, profundidad 3mm) y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa en el armario climático. Se determinó la contracción longitudinal por medio de un pie de rey después de 7, después de 14 y después de 28 días y se declaró en % de disminución referido a la longitud original de 150 mm.

Tabla 2: Valor de contracción de las masas de revestimiento para pisos

Nr.	Componente/ejemplo	B1	B2	B3	V1
1	Agente de curado al 60% en agua	23,7	24,9	23,9	22,4
2	Heucosin-Gris G 1978	9,5	9,5	9,5	9,5
3	Baritina C 14	16,3	16,3	16,3	16,3
4	Minex S20	16,3	16,3	16,3	16,3
5	Bentone EW	2	2	2	2
6	Foammaster 223 0,3 0,3 0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
7	Loxanol DPN	0,6	0,6	0,6	0,6
8	Dowanol TPM	0,6	0,6	0,6	0,6
9	DSX 1550	0,3	0,3	0,3	0,3
10	Agua	10	10	10	10
	Suma pintura base	79,6	80,8	79,8	78,3
11	Arena de cuarzo	100	100	100	100
	Suma	179,6	180,8	179,8	178,3

(continuación)

Nr.	Componente/ejemplo	B1	B2	B3	V1
12	Chemres E95 (EEW:190)	19,6	18,9	19,5	20,4
13	Agua	9,7	9,2	9,8	10,2
	Suma total	208,9	208,9	209,0	208,9
	% Agua en la receta	14	14	14	14
	Suma de material de relleno (Nr. 2, 3, 4, 5)	142,2	142,2	142,2	142,2
	Suma de agente ligante (Suma de Nr. 1 sin agua y Nr. 12)	33,8	33,8	33,8	33,8
	Relación de material de relleno:agente ligante	4,2	4,2	4,2	4,2
	Contracción después de 7 días (%)	1,26	0,87	0,33	0,40
	Contracción después de 14 días (%)	1,26	0,87	0,93	0,53
	Contracción después de 28 días (%)	1,26	0,87	0,93	0,53

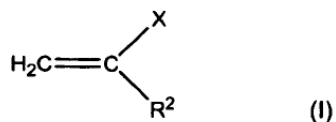
Los datos B1, B2 etc. en la fila superior de la tabla 1 se entienden de modo análogo para el uso de la tabla 1:

- 5 • B1 significa que la formulación de barniz transparente según la columna B1 contenía como componente Nr. 1 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo 1. B2 significa que la formulación de barniz transparente según la columna B2 contenía como componente Nr. 1 (agente de curado) el compuesto según el ejemplo 2.

Los datos en las columnas B1, B2 etc. son datos de cantidades en gramos referidos a los componentes empleados y las filas de balance ("suma base pintura ", "suma" y "suma total").

REIVINDICACIONES

1. Agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, donde estos agentes de curado son obtenibles, mediante reacción de una mezcla de
- (A) por lo menos un óxido de polialquileno epoxidado, elegido de entre el grupo de óxidos de polietileno epoxidados, de óxidos de polipropileno epoxidados y óxidos de polietilenpropileno,
- (B) por lo menos un hidroxicompuento aromático epoxidado elegido de entre el grupo de bisfenol-A-epóxidos y el bisfenol-F-epóxidos y
- (C) por lo menos un hidroxicompuento aromático elegido de entre el grupo de bisfenol-A y bisfenol-F hasta dar un primer producto intermedio (Z1), subsiguiente reacción de este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E) hasta dar un segundo producto intermedio (Z2) y finalmente reacción de este producto intermedio (Z2) con por lo menos un compuesto (F), con la premisa de que los compuestos (F) son elegidos de entre el grupo de compuestos carbonílicos o nitrilos $\alpha\beta$ - insaturados y la otra premisa según la cual reaccionan por lo menos 1% y como máximo 99% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2)
2. Agentes de curado para sistemas de resina de epóxido a base de agua, donde estos agentes de curado son obtenibles, mediante reacción de una mezcla de
- (A) por lo menos un óxido de polialquileno epoxidado, elegido de entre el grupo de óxidos de polietileno epoxidados, de óxidos de polipropileno epoxidado y óxidos de polietilenpropileno,
- (B) por lo menos un hidroxicompuento aromático epoxidado elegido de entre el grupo de bisfenol-A-epóxidos y bisfenol-F-epóxidos
- (C) por lo menos un hidroxicompuento aromático elegido de entre el grupo de bisfenol-A y bisfenol-F y
- (D) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo de los triglicidiléteres de trioles y los diglicidiléteres de dioles hasta dar un primer producto intermedio (Z1), subsiguiente reacción de este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E) hasta dar un segundo producto intermedio (Z2) y finalmente reacción de este producto intermedio (Z2) con por lo menos un compuesto (F), con la premisa de que los compuestos (F) son elegidos de entre el grupo de compuestos carbonílicos o nitrilos $\alpha\beta$ - insaturados y la otra premisa según la cual reaccionan por lo menos 1% y como máximo 99% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2).
3. Agentes de curado según las reivindicaciones 1 o 2, donde como compuestos carbonílicos o nitrilos α,β -insaturados (F) se emplean compuestos de la fórmula general (I)



donde:

X significa un grupo $-\text{COR}^1$ o un grupo $-\text{CN}$,

R^1 significa un grupo $-\text{O}-\text{R}^3$ o un grupo $-\text{NH}-\text{R}^3$,

R^2 significa hidrógeno o un grupo metilo,

R^3 significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C, que puede ser ramificado o no ramificado, saturado o insaturado.

4. Agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde como poliamina (E) se emplea dietilentriamina.
5. Agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde como compuesto (A) se emplea óxido de polipropileno epoxidado.
- 5 6. Agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde como compuesto (B) se emplean bisfenol-A-epóxidos.
7. Agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde como compuesto (C) se emplea bisfenol-A.
8. Agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la reacción de (Z2) con (F) reaccionan por lo menos 40% y como máximo 60% de los grupos amino primarios presentes en el producto intermedio (Z2).
- 10 9. Empleo de los agentes de curado acordes con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de barnices transparentes, masas de revestimiento y similares.
10. Método para la producción de barnices transparentes, masas de revestimiento y similares, que son obtenibles mediante reacción de los agentes de curado según una de las reivindicaciones 1 a 8 en medio acuoso con compuestos epóxido (G).
11. Masas curadas obtenibles mediante el método según la reivindicación 10.
- 15 12. Masas curadas según la reivindicación 11, donde son revestimientos para pisos.
13. Revestimientos para pisos según la reivindicación 12, donde estos revestimientos para pisos a un espesor de capa de más de 0,4 mm exhiben una contracción longitudinal inferior a 3% (medida a 23°C y una humedad relativa del aire de 50%).