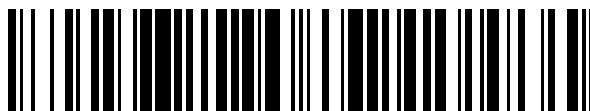


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 333**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2004** **E 04020966 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012** **EP 1518875**

54 Título: **Endurecedor para masas de revestimiento**

30 Prioridad:

12.09.2003 DE 10342502

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2013

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

BIRNBRICH, PAUL;
ROLOFF, THORSTEN;
SABBADINI, GIORGIO y
THOMAS, HANS-JOSEF

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 333 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Endurecedor para masas de revestimiento

Campo de la invención

5 La invención se refiere a masas de revestimiento con tendencia a la contracción reducida. Estas masas de revestimiento son obtenibles mediante reacción de resinas epoxi y endurecedores especiales según la invención, siendo obtenibles estos endurecedores haciéndose reaccionar una mezcla de óxido de polialquileno epoxidado, un hidroxicompuesto aromático epoxidado y un hidroxicompuesto aromático para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar a continuación este producto intermedio con una poliamina como se describe en las reivindicaciones.

10 Estado de la técnica

La US-A-4 608 405 describe endurecedores para resinas epoxi. Estos endurecedores se basan en polioles epoxidados con elementos estructurales aromáticos y alifáticos, haciéndose reaccionar casi todos los grupos epoxi con una poliamina para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar a continuación los grupos amino primarios del producto intermedio con un monoepóxido o un ácido monocarboxílico para dar el producto final. Este producto final representa un endurecedor para sistemas de resina epoxi basados en agua.

Descripción de la invención

Era tarea de la presente invención poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, en cuyo empleo en la reacción con resinas epoxi se produjeran masas de revestimiento, o bien revestimientos, que se distinguen por una tendencia a la contracción especialmente reducida.

20 Además, estos endurecedores tendrán la propiedad de ser autoemulsionantes en agua.

Otra tarea era que estos endurecedores debían poder emulsionar resinas epoxi líquidas añadidas en agua, o bien sistemas acuosos.

Otra tarea era poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, que se distinguieran por una buena humectación de pigmentos.

25 Otra tarea era poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, en cuyo empleo en la reacción con resinas epoxi se produjeran masas de revestimiento, o bien revestimientos, que se distinguen por una rápida ausencia de pegado o tiempo libre de pegado.

30 Otra tarea era poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, en cuyo empleo en la reacción con resinas epoxi se producen masas de revestimiento, o bien revestimientos, que se distinguen por tiempo de elaboración suficientemente largo, el denominado tiempo de vida útil. En este caso, el final del tiempo de elaboración deberá ser identificable en un claro aumento de la viscosidad de la mezcla.

Otra tarea era poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, que formaran buenos esmaltes transparentes con resinas epoxi en capa fina.

35 Otra tarea era poner a disposición endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, que mostraran un claro desprendimiento de calor tras un tiempo de secado corto.

40 Sorprendentemente, ahora se descubrió que las masas de revestimiento que son accesibles mediante reacción de resinas epoxi y endurecedores especiales, como se describen en las reivindicaciones, siendo accesibles estos endurecedores haciéndose reaccionar una mezcla de óxidos de polialquileno epoxidados, hidroxicompuestos aromáticos epoxidados e hidroxicompuestos aromáticos para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar este producto intermedio a continuación con poliamina, cumplen extraordinariamente estos requisitos en cualquier aspecto.

En primer lugar son objeto de la invención endurecedores para sistemas de resina epoxi basados en agua, siendo accesibles estos endurecedores haciéndose reaccionar una mezcla de

(A) al menos un óxido de polipropileno epoxidado,

(B) al menos un hidroxicompuesto aromático epoxidado seleccionado a partir del grupo de epóxidos de bisfenol A y de epóxidos de bisfenol F, y

(C) al menos un hidroxicompuesto aromático, seleccionado a partir del grupo bisfenol A y bisfenol F,

5 para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar este producto intermedio a continuación con una poliamina (E).

Respecto a las propiedades, completamente extraordinarias, de los endurecedores según la invención, remítase en especial a lo siguiente:

10 * la tendencia a la contracción de las masas endurecidas accesibles bajo empleo de endurecedores y resinas epoxi según la invención, medida en masas de revestimiento de suelos a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire según la tabla 2 de la parte de ejemplos de la presente solicitud, asciende a menos de un 3 %, preferentemente menos de un 1,8 %, de modo especialmente preferente menos de un 0,9 %.

* La humectación de pigmentos en el caso de empleo de endurecedores según la invención es tal que en masas de revestimiento de suelos, como se describen en la tabla 2 de la parte de ejemplos de la presente invención, se alcanza una proporción de carga respecto a agente aglutinante por encima de 4,1 : 1.

15 * Esmaltes que son accesibles bajo empleo de endurecedores y resinas epoxi según la invención, son transparentes e incoloros hasta grosores de capa de 0,3 mm. Por lo tanto, bajo empleo de los endurecedores según la invención son accesibles buenos esmaltes transparentes hasta grosores de capa de 0,3 mm.

20 * El tiempo de pegado, también denominado tiempo libre de pegado, de esmaltes transparentes, que son accesibles bajo empleo de endurecedores según la invención, es extraordinario. Los esmaltes transparentes correspondientes a las recetas de esmalte transparente según la tabla 1 de la parte de ejemplos de la presente invención tienen la propiedad consistente en que pequeñas bolas de vidrio o polvo de vidrio, dispersado sobre la película de esmalte, ya no se adhieren sobre la película de esmalte, y son eliminables sin más por medio de un pincel.

25 * Los tiempos de elaboración (tiempos de vida útil) de esmaltes transparentes, que son accesibles bajo empleo de los endurecedores según la invención, son extraordinarios. Con recetas de esmalte transparente a base de endurecedores según la invención según la tabla 1 de la parte de ejemplos de la presente invención, una aplicación de esmalte transparente es posible sin problema aún después de 45 minutos, obteniéndose un esmalte claro, transparente incoloro. El final del tiempo de elaboración (tiempo de vida útil) está caracterizado por un claro aumento de la viscosidad de la mezcla, y se puede identificar claramente en que la viscosidad aumenta en más del triple frente a la viscosidad inicial.

30 * Las masas endurecidas que son accesibles bajo empleo de endurecedores y resinas epoxi según la invención presentan la propiedad de que ya tras secado de 1 día a 20°C, con películas de esmalte de 0,1 mm de grosor correspondientemente a las recetas según la tabla 1 de la parte de ejemplos de la presente invención, presentan una dureza pendular según König (DIN 53157) de más de 170.

35 * El endurecimiento de calor de masas endurecidas accesibles bajo empleo de endurecedores y resinas epoxi según la invención, medido en masas de revestimiento de fondo según la tabla 2 de la parte de ejemplos de la presente invención, asciende a una dureza Shore D (medida según DIN 53505) de más de 40 tras endurecimiento de 3 días a 8°C.

Otro objeto de la invención es el empleo de endurecedores según la invención para la obtención de esmaltes transparentes, masas de revestimiento y similares.

40 Compuestos (A)

45 En el ámbito de la invención se entiende por óxidos de polipropileno epoxidados compuestos que son accesibles transformándose ambos grupos OH terminales de óxido de polipropileno en grupos oxirano, a modo de ejemplo mediante reacción con epíclorhidrina. El óxido de polipropileno empleado puede presentar en este caso un peso molecular medio en el intervalo de 110 a 3000; se puede obtener iniciándose la polimerización de óxido de propileno en un alquilendiol con 2 a 18 átomos de carbono de modo conocido por el especialista.

Los compuestos (A) se pueden emplear aislados o en mezcla entre sí.

Compuestos (B)

- 5 En el ámbito de la invención se entiende por epóxidos de bisfenol A, como es habitual generalmente, compuestos que son accesibles haciéndose reaccionar bisfenol A con epiclorhidrina, y/o polimerizándose el mismo mediante reacción subsiguiente con bisfenol A. Por lo tanto, estos compuestos son conocidos también bajo la denominación diglicidiléter de bisfenol A, o generalmente como resinas epoxi. Productos comerciales son Epikote 828, 1001, 1002, 1003, 1004, entre otros, de la firma Shell.

Los pesos moleculares de epóxidos de bisfenol A empleados se sitúan preferentemente en el intervalo de 380 a 3000.

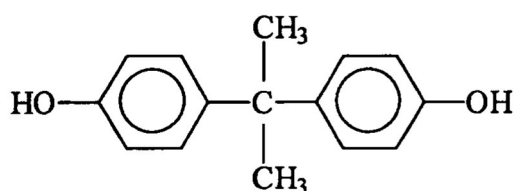
- 10 En el ámbito de la invención, se entiende por epóxidos de bisfenol F, como es habitual generalmente, compuestos que son accesibles haciéndose reaccionar bisfenol F con epiclorhidrina, y/o polimerizándose el mismo mediante reacción subsiguiente con bisfenol F. Por lo tanto, estos compuestos son conocidos también bajo la denominación diglicidiléter de bisfenol F, o generalmente como resinas epoxi de bisfenol F.

Los pesos moleculares de epóxidos de bisfenol F empleados se sitúan preferentemente en el intervalo de 350 a 3000.

- 15 Los compuestos (B) se pueden emplear por separado o en mezcla entre sí.

Compuestos (C)

El bisfenol A es conocido de modo apropiado por el especialista, y se caracteriza por la siguiente fórmula:



Bisfenol A

Bisfenol F es igualmente conocido de modo apropiado por el especialista.

- 20 Los compuestos (C) se pueden emplear por separado o en mezcla entre sí.

Compuestos (D)

- 25 En una forma de ejecución, para la obtención del producto intermedio, que se hace reaccionar a continuación con las poliaminas (E) para dar el endurecedor, se emplean adicionalmente los compuestos (D), además de los compuestos (A), (B) y (C). En el caso de los compuestos (D) se trata de compuestos del grupo de triglicidiléteres de trioles y de diglicidiléteres de dioles. Como ejemplos de dioles y trioles apropiados, que sirven como base de los compuestos (D), cítense: 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) se pueden emplear por separado o en mezcla entre sí.

- 30 Por motivos de simplicidad determínese: por consiguiente, otro objeto de la presente invención son endurecedores para sistemas de resinas epoxi basados en agua, siendo accesibles estos endurecedores haciéndose reaccionar una mezcla de

(A) al menos un óxido de polipropileno epoxidado,

- 35 (B) al menos un hidroxicompuesto aromático epoxidado seleccionado a partir del grupo de epóxidos de bisfenol A y de epóxidos de bisfenol F, y

(C) al menos un hidroxicompuesto aromático, seleccionado a partir del grupo bisfenol A y bisfenol F, y

(D) al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo de triglicidiléteres de trioles y de diglicidiléteres de dioles,

para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar a continuación este producto intermedio con una poliamina (E).

Compuestos (E)

En el ámbito de la presente invención se puede emplear dietilentriamina como poliamina.

- 5 Los compuestos (E), dietilentriaminas, se pueden emplear por separado o en mezcla entre sí.

Para la obtención de producto intermedio

En una forma de ejecución, en la obtención del producto intermedio se emplean los compuestos (A) y (B) en una proporción molar de 0,1 : 1 a 5 : 1.

- 10 En una forma de ejecución, en la obtención del producto intermedio se ajusta una proporción molar de la suma de compuestos (A) y (B) (estos compuestos contienen respectivamente dos grupos oxirano por molécula) respecto al compuesto (C) (este compuesto contiene dos grupos OH por molécula) en el intervalo de 1,1 : 1 a 10 : 1. Esto es sinónimo de que la proporción de equivalentes de anillos de oxirano en la suma de compuestos (A) y (B), respecto a átomos de hidrógeno reactivos del compuesto (C), se ajusta a un valor en el intervalo de 1,1 : 1 a 10 : 1.

- 15 En otra forma de ejecución, esto es, en casos en los que en el transcurso de la obtención del endurecedor se emplea también al menos un compuesto (D), se ajusta una proporción molar de la suma de compuestos (A), (B) y (D) (estos compuestos contienen respectivamente dos grupos oxirano por molécula) respecto a compuesto (C) (este compuesto contiene dos grupos OH por molécula) en el intervalo de 1,1 : 1,0 a 10,0 : 1,0 en la obtención del producto intermedio. Esto es sinónimo de que la proporción de equivalencia de anillos de oxirano en la suma de compuestos (A), (B) y (D), respecto a átomos de hidrógeno reactivos del compuesto (C), se ajusta a un valor en el intervalo de 1,1 : 1,0 a 10,0 : 1,0.
- 20

- A tal efecto la siguiente explicación por motivos de unicidad: la expresión "proporción de equivalentes" es común para el especialista. La idea básica tras el concepto de equivalente consiste en que para cada sustancia que participa en una reacción se consideran los grupos reactivos implicados en la reacción deseada. Mediante la adición de una proporción de equivalentes se expresa entonces en qué proporción numérica se encuentra la totalidad de grupos reactivos de compuestos (x) e (y) empleados. En este caso se debe considerar que se entiende por un grupo reactivo el mínimo grupo reactivo - es decir, el concepto de grupo reactivo no es congruente con el concepto de grupo funcional. A modo de ejemplo, en el caso de compuestos con H ácidos esto significa que los grupos OH o grupos NH representan ciertamente tales grupos reactivos, pero los grupos NH₂, en los que dos átomos de H reactivos se sitúan en el mismo átomo de nitrógeno, no los representan. En este caso, dentro de los grupos funcionales NH₂, ambos átomos de hidrógeno se consideran oportunamente grupos reactivos, de modo que el grupo funcional NH₂ presenta dos grupos reactivos, esto es, los átomos de hidrógeno.
- 25
- 30

- En una forma de ejecución, la obtención del producto intermedio se lleva a cabo en presencia de un catalizador, en especial trifenilfosfina o yoduro de etiltrifenilfosfonio. En este caso, la cantidad de catalizador asciende aproximadamente a un 0,01 hasta un 1,0 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos (A), (B) y (C). El índice de epóxido (% de EpO) del producto intermedio se sitúa preferentemente por debajo de un 10 % de EpO, en especial por debajo de < 5 % de EpO. La definición de índice de epóxido y los detalles de la determinación analítica se pueden extraer de la parte de ejemplos de esta solicitud.
- 35

Para la obtención del endurecedor

- 40 Para la obtención del endurecedor, como ya se ha dicho, el producto intermedio se hace reaccionar con una poliamina (E).

En una forma de ejecución, el producto intermedio y la poliamina (E) se emplean en cantidades tales que la proporción de equivalentes de átomos de H reactivos en los átomos de nitrógeno amínicos de (E) respecto a los grupos oxirano en el compuesto intermedio se sitúa en el intervalo de 4 : 1 a 100 : 1.

- 45 La reacción del producto intermedio con la poliamina se lleva a cabo preferentemente de modo que la poliamina se dispone en exceso, de modo que se asegura que esencialmente reaccione 1 molécula de poliamina, preferentemente dietilentriamina, respectivamente con uno de los grupos epóxido del compuesto intermedio. La amina excedente se puede separar por destilación para mantener lo más reducido posible el contenido en amina libre.

Obtención de masas de revestimiento

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de esmaltes transparentes, masas de revestimiento y similares, que son accesibles reuniéndose y haciéndose reaccionar los endurecedores según la invención citados anteriormente con compuestos epoxi (F) en medio acuoso bajo agitación.

- 5 En el caso de los compuestos epoxi (F) se trata de poliepóxidos con una media de al menos dos grupos epóxido terminales o laterales por molécula. En este caso, estos compuestos epoxi pueden ser tanto saturados, como también insaturados, así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y presentar también grupos hidroxilo. Además pueden contener aquellos substituyentes que no ocasionan reacciones secundarias interferentes bajo las condiciones de mezcla y reacción, a modo de ejemplo substituyentes alquilo o arilo, agrupaciones éter y
10 similares. En el caso de estos compuestos epoxi se trata preferentemente de poliglicidiléteres a base de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes, fenoles, productos de hidrogenado de estos fenoles y/o de novolacas (productos de reacción de fenoles mono- o polivalentes con aldehídos, en especial formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos). Los pesos equivalentes de epóxido de estos compuestos epoxi se sitúan preferentemente entre 160 y 3200, en especial entre 170 y 830. El peso equivalente de epóxido de una substancia se define en este
15 caso como aquella cantidad de substancia (en gramos) que contiene 1 mol de anillos de oxirano.

Como fenoles polivalentes entran en consideración preferentemente los siguientes compuestos: resorcina, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), mezclas de isómeros de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxibenzofenol, 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 citados anteriormente; en este caso, bisfenol A es muy especialmente preferente.

También los poliglicidiléteres de alcoholes polivalentes son apropiados como compuestos (F). Como ejemplos de tales alcoholes polivalentes cítense 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.

También se pueden emplear poliglicidiléteres de ácidos policarboxílicos como compuestos (F), que se obtienen mediante la reacción de epiclorhidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico, y ácido linolénico dimerizado. Son ejemplos diglicidiléster de ácido adípico, diglicidiléster de ácido ftálico y diglicidiléster de ácido hexahidroftálico.

También se pueden emplear mezclas de varios compuestos epoxi (F).

En la obtención de masas de revestimiento, en la que el endurecedor según la invención, como se ha dicho anteriormente, se hace reaccionar con compuestos epoxi (F) en medio acuoso, por lo demás se pueden emplear adicionalmente aditivos y/o agentes auxiliares de elaboración convenientemente conocidos por el especialista. Son ejemplos a tal efecto pigmentos, cemento, grava, purgantes de aire, antiespumantes, agentes auxiliares dispersantes, agentes antisedimentación, aceleradores, aminas libres, aditivos eluyentes, rectificadores de conductividad.

Respecto al grosor de capa de las masas de revestimiento es válido que los endurecedores según la invención se pueden utilizar en masas de revestimiento para grosores de capa de 0,01 a 10 mm, preferentemente para grosores de capa de 0,05 a 3 mm.

Por lo demás es válido que la extremadamente baja tendencia a la contracción de las masas endurecidas, conseguida mediante el empleo de endurecedores a emplear según la invención, se puede intensificar aún de modo que se ajuste un contenido en pigmento elevado.

Otro objeto de la invención son las masas endurecidas, que son accesibles haciéndose reaccionar los endurecedores según la invención, citados anteriormente, con compuestos epoxi (F) en medio acuoso y dejándose endurecer a continuación los mismos.

En una forma de ejecución, en el caso de las masas endurecidas se trata de revestimientos para suelos. En una forma de ejecución preferente, estos revestimientos para suelos presentan una contracción longitudinal de menos de un 3 % (medida a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 %) con un grosor de capa de más de 0,4 mm.

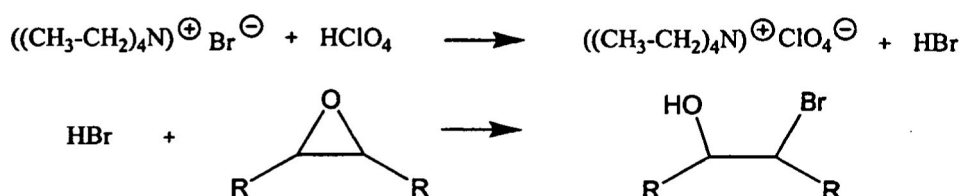
Ejemplos

Métodos de medida

Índice de epóxido (% de EpO)

- 5 Para la caracterización del contenido de compuestos en grupos oxirano ("grupos epóxido") se llevó a cabo una titración de epóxido. El índice de epóxido obtenido en este caso (% de EpO) indica cuantos gramos de oxígeno de oxirano están contenidos en 100 gramos de una muestra.

- 10 La titración se basa en el siguiente principio: se añade una disolución con bromuro de tetraetilamonio excedente a la muestra que contiene anillos de oxirano. Después se titra la mezcla con una disolución de ácido perclórico en ácido acético glacial, liberándose una cantidad equimolar de bromuro de hidrógeno. El bromuro de hidrógeno reacciona bajo apertura de anillo con los anillos de oxirano, y forma la correspondiente bromhidrina.



Como indicador se emplea violeta cristal. La determinación presupone la ausencia de agua, bases y aminas.

- 15 Se emplearon los siguientes reactivos: (1) ácido perclórico 0,1 N (firma Merck) en ácido acético glacial; (2) bromuro de tetraetilamonio (firma Fluka) en forma de una disolución de 100 g de bromuro de tetraetilamonio en 400 ml de ácido acético glacial; (3) violeta cristal (firma Merck); para la obtención de la disolución de indicador se disolvieron 0,2 g de violeta cristal en 100 ml de ácido acético glacial.

- 20 Puesta en práctica: se disponen en un matraz Erlenmeyer 0,2 a 0,5 g de muestra que contiene anillos de oxirano. La muestra se disuelve en 50 ml de acetona anhidra. Después se añaden 10 ml de disolución de bromuro de tetraetilamonio (véase anteriormente) y 3 gotas de disolución de violeta cristal (véase anteriormente). La mezcla se titra con una disolución de ácido perclórico 0,1 N en ácido acético glacial. El punto final se alcanza en cuanto el color vira de azul a verde. Antes de la puesta en práctica de la verdadera titración se lleva a cabo un ensayo en blanco (éste no contiene compuesto de oxirano), para excluir errores de medida.

Valoración: el contenido en epóxido (% de EpO) se calcula como sigue:

$$25 \quad \% \text{ EpO} = [(a - b) * 0,160] / E$$

a: = milímetros de disolución de HClO₄ 0,1 n, que se requieren para la titración,

b: = milímetros de disolución de HClO₄ 0,1 n, que se requieren en el ensayo en blanco,

E: = pesada de la muestra en gramos.

Peso equivalente de epóxido (EEW)

- 30 El peso equivalente de epóxido (EEW) se puede calcular a partir del índice de epóxido como sigue:

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

La dimensión de EEW es g/eq.

Abreviaturas

A continuación significan:

* EEW el peso equivalente de epóxido (como se describe anteriormente).

* MW el peso molecular medio.

Ejemplo 1

- 5 Se mezclaron 44 g de diglicidiléter de poli(propilenglicol) (EEW: 326 y MW: 652) a 20 grados Celsius con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante aproximadamente 3,5 horas, hasta que el índice de epóxido ascendía a un 3,95 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.
- 10 El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se destiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 89,5 g de agua bajo agitación conveniente.
- Se obtuvieron 205,6 g de un líquido transparente de color ámbar, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 2140 mPas y un índice de amina de 134.

15 Ejemplo 2

- Se mezclaron 44 g de diglicidiléter de poli(propilenglicol) (EEW: 326 y MW: 652) a 20 grados Celsius con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante aproximadamente 9 horas, hasta que el índice de epóxido ascendía a un 3,81 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.
- 20 El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se destiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 89,5 g de agua bajo agitación conveniente.
- 25 Se obtuvieron 202,3 g de un líquido transparente de color ámbar, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 2110 mPas.

Ejemplo 3

- 30 Se mezclaron 44 g de diglicidiléter de poli(propilenglicol) (EEW: 326 y MW: 652) a 20 grados Celsius con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante aproximadamente 5 horas, hasta que el índice de epóxido ascendía a un 4,12 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.
- 35 El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se destiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 90,5 g de agua bajo agitación conveniente.
- Se obtuvieron 209,2 g de un líquido transparente amarillento, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 1440 mPas.

Ejemplo 4

- 40 Se mezclaron 34,4 g de diglicidiléter de poli(propilenglicol) (EEW: 326 y MW: 652) a 20 grados Celsius con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A, 8,9 g de diglicidiléter de butanodiol (EEW: 132) y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante aproximadamente 2 horas, hasta que se obtuvo un valor de epóxido de un 4,39 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.
- 45

El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se destiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 91,7 g de agua bajo agitación conveniente.

5 Se obtuvieron 211,9 g de un líquido transparente amarillo claro, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 2500 mPas.

Ejemplo 5

10 Se mezclaron 34,4 g de diglicidiléter de poli(propilenglicol) (EEW: 326 y MW: 652) a 20 grados Celsius con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A, 10,7 g de diglicidiléter de hexanodiol (EEW: 159,1) y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante 2 horas, hasta que se obtuvo un índice de epóxido de un 4,37 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.

15 El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se destiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 93,0 g de agua bajo agitación conveniente.

Se obtuvieron 215,1 g de un líquido transparente amarillo claro, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 2080 mPas.

Ejemplo comparativo 1

20 Se mezclaron 27,0 g de monoamina de óxido de polipropileno (Jeffamine M600 de la firma Huntsmann, MW: 600) a 20 grados Celsius con 4,4 g de óxido de monoaminopolietileno (Jeffamine M2070 de la firma Huntsmann, MW: 2000), 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemres E20 de la firma Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A, 42,9 g de diglicidiléter de butanodiol (EEW: 132) y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de este modo se calentó a 160°C, y se agitó a esta temperatura durante 2 horas, hasta que se obtuvo un índice de epóxido de un 4,53 %. A continuación se enfrió a 60°C y se añadieron 121,4 g de dietilentriamina a esta temperatura. Tras extinguirse la reacción exotérmica se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 160°C durante dos horas.

El exceso de dietilentriamina se separó por destilación en vacío (hasta 200°C de temperatura de cola y presiones por debajo de 10 mbar), hasta que no se sobredestiló más amina libre. La mezcla se enfrió a continuación a 90°C, y se mezcló con 116,0 g de agua bajo agitación conveniente.

30 Se obtuvieron 266,8 g de un líquido claro de color ámbar, con una viscosidad (en substancia, Brookfield, 10 rpm, 40°C) de 2100 mPas.

Controles técnicos de aplicación

1. Propiedades de esmalte transparente

35 Los endurecedores según los ejemplos 1 a 5 (endurecedores al 60 % en agua) y según el ejemplo comparativo 1 (endurecedor al 60 % en agua) se formularon mediante mezclado de las cantidades de componentes nº 1 a 3 indicadas en la tabla 1 (la numeración de componentes empleados nº 1 a 3 se puede extraer de la primera columna de la tabla 1) para dar un esmalte transparente.

40 A tal efecto se mezclaron íntimamente los componentes nº 1 (resina epoxi) y nº 2 (endurecedor al 60 % en agua) con el componente 3 (agua) bajo agitación manual con una espátula de madera en un vaso de precipitados, hasta que se produjo una emulsión homogénea. A continuación se aplicó la emulsión con una rasqueta (0,1 mm) sobre un vidrio, y se dejó endurecer a 20 grados Celsius. Después de un día y después de siete días se determinó respectivamente la dureza pendular según König (DIN 53157) con un aparato de medida de la dureza pendular (tipo 299, Erichsen).

45 En todos los casos, un final del tiempo de elaboración era identificable a través de un claro aumento de la viscosidad de la emulsión a más del triple de la viscosidad inicial. El tiempo de elaboración ascendía aproximadamente a 60 minutos en todos los casos. Los esmaltes obtenidos eran transparentes e incoloros. El tiempo libre de pegado (tiempo tras el cual ya no se adherían bolas de vidrio o polvo de vidrio sobre la película, véanse a tal efecto también los datos en la parte descriptiva de la presente solicitud) ascendía aproximadamente a 1 hora en todos los casos.

Tabla 1: formulaciones de esmalte transparente

Nº	Propiedades/ensayo	B1	B2	B3	B4	B5	V1
	Esmalte:						
1	Chemres E30 (g)	10	10	10	10	10	10
2	Endurecedor al 60 % en agua (g)	11,2	11,2	10,6	9,4	9,5	11,2
3	Agua (g)	9,1	9,0	9,0	8,5	9,5	9,0
	Dureza pendular según König, después de 1 día (película de 0,1 mm)	209	204	184	193	191	169
	Dureza pendular según König, después de 7 días (película de 0,1 mm)	218	211	193	205	202	188

Los datos B1, B2, etc, en la línea superior de la tabla 1 se deben entender de la siguiente manera:

- 5 * B1 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B1 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 1.
- * B2 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B2 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 2.
- * B3 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B3 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 3.
- 10 * B4 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B4 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 4.
- * B5 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B5 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 5.
- 15 * V1 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna V1 contenía como componente nº 2 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo comparativo 1.

Los datos en las columnas B1, B2, etc, son datos cuantitativos en gramos en relación con los componentes empleados.

2. Masa de revestimiento de suelos para la determinación del valor de contracción

- 20 Los endurecedores según los ejemplos 1 a 5 (endurecedor al 60 % en agua) y según el ejemplo comparativo 1 (endurecedor al 60 % en agua) se mezclaron con los componentes líquidos (componentes nº 6, 7, 8, 9 y 10) correspondientemente a las cantidades indicadas en la tabla 2, y se homogeneizaron en el agitador Pendraulik. A continuación se introdujeron con agitación sucesivamente de modo homogéneo los pigmentos (componentes nº 2, 3, 4, 5 y 11), y se dispersaron aproximadamente 20 minutos por medio del agitador Pendraulik.

- 25 A continuación se combinó la mezcla con los componentes nº 12 y nº 13, y se homogeneizó aproximadamente 4 minutos por medio del agitador Pendraulik.

La numeración de los componentes nº 1 a nº 13 empleados en las recetas se puede extraer de la primera columna de la tabla 2.

5 Como componente 6 se empleó Foammaster 223. En este caso se trata de un antiespumante (firma Cognis). Como componente 7 se empleó Loxanol DPN. En este caso se trata de un prolongador de tiempo de bote abierto (firma Cognis). Como componente 8 se empleó Dowanol TPM. En este caso se trata de un disolvente auxiliar (firma Cognis). Como componente 9 se empleó DSX 1550. En este caso se trata de un agente espesante (firma Cognis). Como componente 12 se empleó Chemres E95. En este caso se trata de una resina epoxi (firma Cognis).

10 En todos los casos se ajustó una proporción constante de carga respecto a agente aglutinante de 4,2 : 1. La formulación de revestimiento para suelos obtenida de este modo se vertió en un molde de teflón prefabricado (longitud: 150 mm, anchura: 20 mm, profundidad: 3 mm) para la medida de la contracción longitudinal, y se dejó endurecer a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire en armario climatizado. La contracción longitudinal se determinó por medio de un pie de rey después de 7, después de 14 y después de 28 días, y se indicó en reducción en % respecto a la longitud original de 150 mm.

ES 2 396 333 T3

Tabla 2: valor de contracción de masas de revestimiento para suelos

Nº	Componente/ejemplo	B1	B2	B3	B4	B5	V1
1	Endurecedor al 60 % en agua	21,8	21,8	21,2	19,7	19,7	21,8
2	Heucosin-Grau G 1978	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
3	Espato pesado C 14	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3
4	Minex S20	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3
5	Bentone EW	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6	Foammaster 223	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
7	Loxanol DPN	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
8	Dowanol TPM	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
9	DSX 1550	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
10	Agua	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	Suma base-pintura	77,8	77,8	77,1	75,7	75,7	77,8
11	Arena de cuarzo	100 g	100	100	100	100	100
	Suma	177,8	177,8	177,1	175,7	175,7	177,8
12	Chemres E95 (EEW: 190)	20,7	20,7	21,2	22,0	22,0	20,7
13	Agua	10,5	10,5	10,7	11,3	11,3	10,5
	Suma total	209,0	209,0	209,0	209,0	209,0	209,0
	% de agua en la receta	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
	Suma de cargas (nº 2, 3, 4, 5)	142,2	142,2	142,2	142,2	142,2	142,2
	Suma de agentes aglutinantes (suma de nº 1 sin agua y nº 12)	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8
	Proporción de carga : agente aglutinante	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
	Contracción tras 7 días (%)	0,0	-	0,4	0,00	0,00	0,07
	Contracción tras 14 días (%)	0,13	0,27	0,4	0,47	0,27	3,46
	Contracción tras 28 días (%)	0,13	0,27	0,47	0,47	0,40	4,79

Los datos B1, B2, etc, en la línea anterior de la tabla 1 se deben entender de modo análogo al empleo en la tabla 1:

5 * B1 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B1 contenía como componente nº 1 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 1. B2 significa que la formulación de esmalte transparente según la columna B2 contenía como componente nº1 (endurecedor) el compuesto según el ejemplo 2, etc.

Los datos en las columnas B1, B2, etc, son datos cuantitativos en gramos en relación con los componentes empleados y las líneas de balance ("suma base-pintura", "suma" y "suma total").

Además, en la receta según la columna B1 de la tabla 2 se midieron los siguientes datos:

10 a) la contracción (longitudinal) a 8°C y un 70 % de humedad relativa del aire: esta contracción ascendía a un 1,7 % después de 7 días, y a un 2,1 % después de 28 días.

b) La dureza Shore D (medida según DIN 53505 a 8°C y un 70 % de humedad relativa del aire): ascendía a 52 después de 3 días, a 61 después de 4 días, a 74 después de 7 días y a 87 después de 28 días.

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de endurecedores para sistemas de resina epoxi basada en agua, siendo accesibles estos endurecedores haciéndose reaccionar una mezcla de

(A) al menos un óxido de polipropileno epoxidado,

5 (B) al menos un hidrox compuesto aromático epoxidado seleccionado a partir del grupo de epóxidos de bisfenol A y de epóxidos de bisfenol F, y

(C) al menos un hidrox compuesto aromático, seleccionado a partir del grupo bisfenol A y bisfenol F,

10 para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar este producto intermedio a continuación con dietilentriamina (E), para la obtención de esmaltes transparentes, masas de revestimiento y similares con tendencia a la contracción reducida.

2.- Empleo según la reivindicación 1, empleándose como compuestos (B) epóxidos de bisfenol A.

3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, empleándose como compuesto (C) bisfenol A.

4.- Procedimiento para la obtención de esmaltes transparentes, masas de revestimiento y similares, que son accesibles mezclando endurecedores, que son accesibles haciéndose reaccionar una mezcla de

15 (D) al menos un óxido de polipropileno epoxidado,

(E) al menos un hidrox compuesto aromático epoxidado seleccionado a partir del grupo de epóxidos de bisfenol A y de epóxidos de bisfenol F, y

(F) al menos un hidrox compuesto aromático, seleccionado a partir del grupo bisfenol A y bisfenol F,

20 para dar un producto intermedio, y haciéndose reaccionar a continuación este producto intermedio con dietilentriamina (E),

en medio acuoso con poliepóxidos (F).

5.- Masas endurecidas accesibles mediante el procedimiento según la reivindicación 4.

6.- Masas endurecidas según la reivindicación 5, tratándose de revestimientos para suelos.

25 7.- Revestimientos para suelos según la reivindicación 6, presentando estos revestimientos para suelos una contracción longitudinal de menos de un 3 % (medida a 23°C y una humedad relativa del aire de un 50 %) con un grosor de capa de más de 0,4 mm.