

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 234**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/04** (2006.01)

**C08G 59/14** (2006.01)

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08J 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010** **E 10784293 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014** **EP 2504373**

54 Título: **Dispersiones acuosas de resinas epoxi**

30 Prioridad:

**24.11.2009 EP 09176892**

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

**25.04.2014**

73 Titular/es:

**ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)**  
**Bundesstrasse 175**  
**8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es:

**FISCHER, THOMAS y**  
**PRUCHER, ELFRIEDE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 457 234 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de resinas epoxi

5 Esta invención se refiere a dispersiones acuosas de resinas epoxi que son bajas en VOC (compuestos orgánicos volátiles, por sus siglas en inglés), a un procedimiento para la producción de las mismas, y a un método de uso de las mismas en aplicaciones de revestimiento, particularmente para el revestimiento de metales y cementos.

La aplicación de dispersiones acuosas de resinas epoxi, particularmente en revestimiento de metales y protección frente a la corrosión, se conoce, entre otros, de la patente europea EP 1 266 920 B1.

10 Mientras que las resinas epoxi basadas en disolventes liberan una alta cantidad de disolventes volátiles tras el curado, incluso las composiciones de revestimiento de resinas epoxi basadas en agua usadas comúnmente no están exentas de componentes volátiles, ya que se usan normalmente tales compuestos como agentes coalescentes para promover la formación de una película continua y completa. En la mayoría de los casos se usa alcohol bencílico. Este constituyente se pierde gradualmente tras el secado y la reticulación en condiciones ambientales, que es el mecanismo de secado común, particularmente en aplicaciones tales como solado o revestimiento de grandes piezas de metal. Esto conduce a un aumento de la dureza retardado, ya que el agente coalescente también actúa como plastificante. El aumento de la dureza más lento también conduce a un aumento retardado de la resistencia al agua de la película de revestimiento, porque la película aún retiene hinchabilidad por, y permeabilidad hacia, el agua o la humedad.

20 Es por lo tanto un objeto de esta invención reducir la cantidad de material volátil desprendido durante el secado y reticulación de composiciones de revestimiento basadas en resinas epoxi de base acuosa, conduciendo a un desarrollo temprano de la dureza sin sacrificar las propiedades formadoras de película favorables de, y particularmente, la resistencia a la corrosión comunicada por, revestimientos basados en resinas epoxi.

25 Se pueden preparar ventajosamente resinas epoxi emulsionadas en medio acuoso según la solicitud de patente europea EP 0 272 595 A2, donde una resina epoxi auto-emulsionante tiene una cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de 0,1 mol/kg a 4 mol/kg (correspondiente al llamado "equivalente epoxi" de entre 250 g/mol y 10.000 g/mol), y es un producto de condensación de (a) una fracción de masa de 50 % a 80 %, preferiblemente 55 % a 70 %, en base a la masa de la mezcla de reacción, de un compuesto epoxi que contiene al menos dos grupos epóxido por molécula y que tiene una cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de 0,5 mol/kg a 10 mol/kg (correspondiente a un equivalente epoxi de 100 g/mol a 2.000 g/mol), una fracción de masa de 35 % a 17 %, preferiblemente de 35 % a 20 %, de un poliol aromático, una fracción de masa de 15 % a 3 %, preferiblemente 9 % a 4 %, de un producto de condensación de un poliol alifático con una masa molar media numérica  $M_w$  de 200 g/mol a 20.000 g/mol y un compuesto epoxi que contiene al menos dos grupos epoxi por molécula y que tiene una cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de 0,5 mol/kg a 10 mol/kg (correspondiente a un "equivalente epoxi" de 100 g/mol a 2.000 g/mol), siendo la relación del número de grupos OH en el poliol alifático al número de grupos epoxi del compuesto epoxi usado en la reacción de condensación de 1:0,85 a 1:3,5 y estando la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de dicho producto de condensación entre menos que 0,02 mol/kg y 5 mol/kg (correspondiente a un "equivalente epoxi" de entre 200 g y al menos 50.000 g/mol). Las composiciones de revestimiento formuladas a partir de las resinas epoxi junto con agentes de curado apropiados, y opcionalmente, pigmentos, cargas y aditivos, normalmente comprenden también agentes de coalescencia, siendo el alcohol bencílico una opción preferida. Como se reseñó más arriba, este constituyente se suma a los VOC de las composiciones de revestimiento así preparadas.

Se ha encontrado en las investigaciones y experimentos que forman la base de la presente invención que este agente de coalescencia puede ser reemplazado ventajosamente por un éster de ácido graso reactivo que tiene grupos epoxi, que se añade a la mezcla de reacción descrita más arriba, para preparar la resina epoxi dispersada en medio acuoso.

45 La invención, por lo tanto, se refiere a una resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso, que comprende bloques constructores derivados de un poliéter-poliol alifático **A**, una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, una resina epoxi **B'** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, que puede ser idéntica a **B**, o diferente de **B**, un éster de ácido graso **D** epoxi-funcional, y un poliol aromático **C**.

50 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar la resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso, procedimiento que comprende hacer reaccionar en la primera etapa un poliéter-poliol alifático **A** y una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula en presencia de un catalizador ácido, en donde se forma un aducto **AB**. Este aducto **AB** se hace reaccionar después en la segunda etapa en una reacción de avance con una resina epoxi **B'** adicional, el éster de ácido graso **D** epoxi-funcional y un poliol aromático **C**.

55 En una realización preferida, la resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso comprende bloques constructores derivados de:

- un poliéter-poliol alifático **A**, que es un éter-glicol de polioxialquileno que comprende una fracción de masa de al menos 20 % de grupos oxietileno, y que tiene preferiblemente una masa molar media numérica  $M_n$  de

0,2 kg/mol a 20 kg/mol,

- una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, que tiene preferiblemente una estructura de poliéter que a su vez tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxiopropano y restos derivados de compuestos aromáticos dihidroxilados,
- 5 - una resina epoxi **B'** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, que puede ser idéntica a **B**, o diferente de **B**, y que tiene preferiblemente una estructura de poliéter que a su vez tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxiopropano y restos derivados de compuestos aromáticos dihidroxilados,
- un éster de ácido graso **D** epoxi-funcional, que es un éster de un alcohol alifático **D1** al menos monovalente que tiene de uno a diez átomos de carbono, y un ácido graso **D2** monofuncional que tiene de seis a treinta  
10 átomos de carbono, en donde al menos uno del alcohol y el ácido graso tiene un grupo epoxi en su molécula, y
- un poliol aromático **C** que es un compuesto aromático que tiene de cinco a veinte átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo.

15 El poliéter-poliol alifático **A** es preferiblemente polietilenglicol, que tiene exclusivamente grupos oxietileno, o un copolímero que puede ser un copolímero aleatorio, o preferiblemente, un copolímero de bloques de unidades oxietileno y oxipropileno, y tiene preferiblemente al menos dos grupos hidroxilo. Su masa molar media numérica  $M_n$  es de 0,2 kg/mol a 20 kg/mol, preferiblemente de 0,5 kg/mol a 12 kg/mol, y particularmente preferido, de 1 kg/mol a 10 kg/mol. También se prefiere usar mezclas de tales polioles, particularmente de polioles de polioxietileno, y de manera particularmente preferible mezclas de dos polioles tales.

20 La resina epoxi **B** tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, y tiene preferiblemente una estructura de poliéter que a su vez tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxiopropano y restos derivados de compuestos aromáticos dihidroxilados o polihidroxilados **B1**. De manera general, los poliepóxidos tienen de media al menos dos grupos epoxi por molécula. Dichos compuestos epoxi pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y también pueden contener grupos hidroxilo. También pueden contener además sustituyentes que, bajo las  
25 condiciones de mezcla o reacción, no causan reacciones secundarias interferentes, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, agrupamientos éter y similares. Preferiblemente, estos compuestos epoxi son éteres de poliglicidilo basados en alcoholes polihidroxilados, preferiblemente dihidroxilados **B2**, fenoles polihidroxilados, preferiblemente dihidroxilados **B1**, productos de hidrogenación de dichos fenoles **B1**, y/o novolacas **B3** (productos de reacción de fenoles mono- o dihidroxilados con aldehídos, en particular formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos). La  
30 cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de dichos compuestos epoxi **B** es preferiblemente de 2 mol/kg a 6 mol/kg, preferiblemente de 4 mol/kg a 5,9 mol/kg ("equivalentes epoxi" entre 160 g/mol y 500 g/mol, en particular entre 170 g/mol y 250 g/mol). Como fenoles polihidroxilados **B1**, se puede hacer mención, por ejemplo, de: resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), las mezclas isoméricas de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-  
35 dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-benzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis(4-hidroxi-terc-butil-fenil)-2,2-propano, bis(2-hidroxinaftil)-metano, 1,5-dihidroxinaftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, éter bis(4-hidroxifenílico), y bis(4-hidroxifenil)sulfona, y también los productos de cloración y bromación de los compuestos mencionados anteriormente. El bisfenol A es particularmente preferido a este respecto.

40 Los éteres de poliglicidilo de alcoholes polihidroxilados **B2** son también adecuados como resinas epoxi **B**. Como ejemplos de tales alcoholes polihidroxilados **B2**, se puede hacer mención de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicoles de polioxipropileno (con de dos a diez unidades 1,2-propilenoxi), 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y bis(4-hidroxiciclohexil)-2,2-propano.

45 Es también posible usar ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos **B4** que se obtienen mediante una reacción de epíclorohidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido linoléico dimerizado. Son ejemplos el adipato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo.

50 Se va a encontrar una enumeración detallada de los compuestos epoxi **B** adecuados en el manual titulado "Epoxidverbindungen und Epoxidharze [Epoxy Compounds and Epoxy Resins]" de A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlín 1958, capítulo IV, y en Lee y Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2.

También se pueden usar mezclas de varios compuestos epoxi **B**.

55 Los compuestos epoxi, o resinas epoxi, **B'**, se pueden seleccionar del mismo grupo de compuestos detallado más arriba, pero no necesitan ser idénticos a estos. Así, es posible usar una resina epoxi basada en bisfenol A como componente **B**, y una resina epoxi basada en un éter de glicidilo de polioxipropilenglicol como resina epoxi **B'**.

Los polioles aromáticos **C**, compuestos que contienen grupos OH, se seleccionan preferiblemente del grupo de

compuestos **B1** detallados más arriba, es decir, fenoles polihidroxiados, preferiblemente dihidroxiados, sus productos de cloración o bromación, y/o novolacas. Aquí, también, el bisfenol A es particularmente preferido.

El éster de ácido graso **D** epoxi-funcional es un éster de un alcohol alifático **D1** al menos monovalente que tiene de uno a diez átomos de carbono, y un ácido graso **D2** monofuncional que tiene de seis a treinta átomos de carbono, en donde al menos uno del alcohol y el ácido graso tiene un grupo epoxi en su molécula. Así, es posible combinar un alcohol **D1e** epoxi-funcional con un ácido graso **D2n** que no tiene funcionalidad epoxi, o un ácido graso **D2e** epoxi-funcional con un alcohol **D1n** que no tiene funcionalidad epoxi, y un alcohol **D1e** epoxi-funcional con un ácido graso **D2e** epoxi-funcional. Los ejemplos para la primera variante son ésteres de glicidilo de ácidos grasos que tiene de cinco a cuarenta átomos de carbono, tales como pentanoato de glicidilo, 2-etilhexanoato de glicidilo, estearato de glicidilo, y los mono- y diésteres de glicidilo de ácidos grasos dimerizados, donde los ésteres de ácidos grasos que tienen al menos 8 átomos de carbono han mostrado mejor efecto como agentes de coalescencia. Los ejemplos para la segunda variante son ésteres de ácidos grasos monoinsaturados epoxidados, tales como ácido erúxico, ácido palmitoleico, ácido oleico, alcoholes alifáticos monohidroxiados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente, alcoholes alifáticos dihidroxiados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferido, alcoholes alifáticos al menos trihidroxiados que tienen de al menos tres a veinte átomos de carbono. En el caso de alcoholes dihidroxiados que tienen dos grupos hidroxilo, o alcoholes polihidroxiados que tienen al menos tres grupos hidroxilo, al menos uno de los grupos hidroxilo está esterificado con un ácido graso epoxi-funcional, y preferiblemente, todos los grupos hidroxilo están así esterificados. Una realización particularmente preferida incluye el uso de un éster de glicerol con una mezcla de ácidos grasos epoxidados derivados de aceites existentes en la naturaleza, tales como ácido graso de aceite de soja epoxidado, ácido graso de bogol epoxidado, o ácido graso de aceite de linaza epoxidado. Se prefiere usar una cantidad de éster de ácido graso **D** epoxi-funcional correspondiente a una fracción de masa de 0,5 % a 20 %, particularmente preferido, de 1,5 % a 15 %, y especialmente preferido, de 5 % a 10 %, donde la fracción de masa es la relación  $m_D/m_E$  de la masa  $m_D$  del componente **D** a la masa  $m_E$  de la resina **E** en la composición. Se ha encontrado que una cantidad de **D** más baja que 0,5 % no es suficiente para comunicar la flexibilidad necesitada para la adecuada formación de película de revestimiento tras la evaporación del agua, o la difusión de la misma en un sustrato poroso, mientras que una cantidad más alta conduce a una dureza insuficiente de la película de revestimiento.

El procedimiento de preparación de la resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso comprende preferiblemente hacer reaccionar en la primera etapa un poliéter-poliol alifático **A** y una resina **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula en presencia de un catalizador ácido, en donde se forma un aducto **AB**.

Las cantidades del poliéter-poliol alifático **A** y una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula se eligen de tal modo que la relación del número de grupos OH en el poliol alifático **A** al número de grupos epoxi del compuesto epoxi **B** usado en la reacción de condensación es de 1:0,85 a 1:3,5, preferiblemente de 1:0,9 a 1:2, y particularmente preferido, de 1:0,95 a 1:1,5, y la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de dicho producto de condensación está entre 0,002 mol/kg y 5 mol/kg (correspondiente a un "equivalente epoxi" entre 200 g/mol y 500.000 g/mol), y particularmente preferido, entre 2,5 mmol/kg y 10 mmol/kg. Es también posible usar condiciones tales donde la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi es aún menor que 0,002 mol/kg. El catalizador usado es preferiblemente del tipo ácido de Lewis, tal como trifluoruro de boro o pentafluoruro de antimonio, o complejos de los mismos con éteres o aminas.

Este aducto **AB** se hace reaccionar después en la segunda etapa en una reacción de avance con una resina epoxi **B'** adicional, el éster de ácido graso **D** epoxifuncional, y un poliol aromático **C**. La reacción de avance se lleva a cabo en ausencia de agua, y es catalizada preferiblemente con los sistemas catalíticos usados comúnmente, tales como fosfinas, particularmente trifenilfosfina, sales de fosfonio tales como, por ejemplo, cloruro de benciltrimetilfosfonio, aminas terciarias tales como, por ejemplo, bencildimetilamina, sales de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, cloruro de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH, LiOH, carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio, carbonato de litio, sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos tales como formiato de sodio y benzoato de litio.

Una realización preferida es hacer reaccionar primero el aducto **AB**, resina epoxi **B'** adicional y poliol aromático **C** en presencia de un catalizador hasta que al menos el 90 % de los grupos epoxi presentes en la mezcla de reacción se han consumido, y añadir después el componente **D** y opcionalmente catalizador adicional, y llevar la reacción a término. El producto de reacción se dispersa después en agua para dar una dispersión de partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula de entre 400 nm y 800 nm, a una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 50 %. Se ha encontrado que la calidad de la película formada por esta variante de reacción es mejor que en la reacción "en un solo recipiente" donde todos los reaccionantes se añaden en la misma etapa.

Una realización preferida de la reacción comprende añadir una cantidad de **D** tal que una porción de al menos 5 % del mismo queda sin reaccionar. La mezcla obtenida, que comprende una porción de componente **D** sin reaccionar, se denomina también "resina **E**", por razón de simplicidad. Si se hace referencia a la masa de la resina **E**, esta masa también comprende la masa del componente **D** sin reaccionar. Si la dispersión de resina epoxi resultante de **E** se combina con un agente de curado que está basado en un producto de reacción de una amina, y una resina epoxi, se ha encontrado que la calidad de las películas así formadas es mejorada aún más, lo que se muestra por la ausencia de irregularidades superficiales, y particularmente, por la buena resistencia a la corrosión así obtenida.

El producto de reacción así obtenido, la resina epoxi **E** dispersada en medio acuoso, se puede usar para formular composiciones de revestimiento basadas en resinas epoxi acuosas junto con agentes de curado seleccionados de los agentes de curado básicos o amínicos conocidos, tales como aminas polifuncionales, aductos de aminas y resinas epoxi, bases de Mannich, y poliamidoaminas. Es posible también usar agentes de curado ácidos, tales como ácidos policarboxílicos y anhídridos de los mismos, así como fenoles polifuncionales, y resinas aminoplast y fenoplast.

Las dispersiones acordes con la invención son adecuadas, conjuntamente con agentes de curado adecuados, principalmente para preparar revestimientos o revestimientos intermedios para los campos de aplicación más diversos, en particular como revestimientos protectores sobre metales, y también otros sustratos rugosos y porosos. Son adecuadas además para revestimientos resistentes a los productos químicos y a la intemperie, y recubrimiento de objetos, particularmente revestimientos y recubrimientos de metales, y especialmente, metales base.

Debido a sus propiedades beneficiosas, las dispersiones acordes con la invención son también excelentemente adecuadas para revestimientos de capa única. La capa de revestimiento adhesiva puede permanecer inalterada, pero también puede servir como capa intermedia, es decir, como una base para revestimientos posteriores, que pueden a su vez estar compuestos de la misma composición de revestimiento común o una diferente.

Una posibilidad adicional es su uso para adhesivos diluibles en agua. También se pueden emplear como aglutinantes para tejidos, y materiales orgánicos o inorgánicos. Además, también pueden servir como aditivo para cementos sintéticos.

Cuando se usa como agente de revestimiento, predominantemente en composiciones de revestimiento acuosas, la deposición sobre sustratos tales como metal, madera, vidrio, cemento, plástico, cerámica, etc. se lleva a cabo por métodos convencionales tales como cepillado, pulverización, inmersión o aplicación con rodillo. En tanto que, también, no se usa curado para curar en frío, los revestimientos se curan por calentamiento de 100 °C a 250 °C durante un tiempo suficiente para el curado, en general aproximadamente cinco minutos a una hora. Una aplicación preferida es en revestimientos para solados y como aditivo para cementos hidráulicos, debido al bajo VOC que es posible con los sistemas de la presente invención.

La invención se explica adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no son para ser interpretados como limitantes.

Las concentraciones dadas en “%” (cg/g) son fracciones de masa, es decir, masa de soluto dividida por masa de disolución.

## Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación de un emulsionante AB

Ejemplo 1.1

1.500 g de un polietilenglicol que tenía una masa molar media ponderal  $M_w$  de 3 kg/mol y 185 g de un éter de poliglicidilo basado en bisfenol A que tenía una cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de 5,41 g/mol (correspondiente a un equivalente epoxi de 185 g/mol) se calentaron juntos hasta 100 °C. Se añadieron 9 g de BF<sub>3</sub>-eterato de dietilo, diluido a 5 % en peso con 1,4-dioxano, mientras se agitaba. La mezcla de reacción se calentó después a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la reacción hubo finalizado, lo que fue indicado por la disminución de la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi al valor especificado. La relación del número de grupos OH al número de grupos epóxido fue 1:1, y la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi del producto de reacción fue 2,8 mmol/kg (equivalente epoxi de aprox. 360.000 g/mol).

Ejemplo 1.2

En otra ejecución, 300 g de un polietilenglicol que tenía una masa molar media ponderal  $M_w$  de 4 kg/mol y 34,4 g de un éter de poliglicidilo basado en polioxipropilenglicol que tenía una cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de 5,03 g/mol (correspondiente a un “equivalente epoxi” de 199 g/mol) se calentaron juntos hasta 100 °C, y se añadieron 0,7 g de BF<sub>3</sub>-eterato de dietilo, diluido con 10 ml de metilisobutilcetona, mientras se agitaba. La mezcla de reacción se calentó después a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que la reacción hubo finalizado, lo que fue indicado por la disminución de la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi al valor especificado. La relación del número de grupos OH al número de grupos epóxido fue 1:1,15, y la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi del producto de reacción fue 6,7 mmol/kg (equivalente epoxi de aprox. 150.000 g/mol).

Ejemplo 2 Preparación de una resina epoxi dispersada en medio acuoso

2.400 g del éter de diglicidilo de bisfenol A, 400 g de una disolución acuosa del emulsionante del Ejemplo 1.1 (concentración de 50 %), y 725 g de bisfenol A se mezclaron y se calentaron a 85 °C. El agua fue retirada por destilación a presión reducida, y después se añadieron 1,6 g de trifetilfosfina, y se calentó la mezcla hasta 150 °C bajo agitación. Después de una hora, se añadieron 195 g de aceite de soja epoxidado, junto con otro 1 g de

trifenilfosfina. La reacción se continuó durante dos horas adicionales, y después, se añadieron gradualmente 600 g de agua totalmente desionizada, fría, bajo agitación vigorosa. La temperatura del recipiente cayó a 70 °C, después de lo cual se añadieron tres porciones más de 218 g de agua totalmente desionizada bajo agitación, a 60 °C. La dispersión blanquecina resultante se enfrió después hasta la temperatura ambiente, y se añadieron 1.400 g de agua totalmente desionizada adicionales.

Se obtuvo una dispersión de resina que tenía una fracción de masa de sólidos de 57 %, con un tamaño medio de partícula de 690 nm, y una viscosidad de 790 mPa·s a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>, y 23 °C.

### Ejemplo 3 Ensayo de aplicación

Se prepararon composiciones de revestimiento transparentes según la siguiente receta:

50 g de la dispersión de resina del ejemplo 2, y por comparación, una dispersión de resina preparada de acuerdo con el ejemplo IV-1 de la patente europea EP 0 272 595 B1 que contenía 3 % de alcohol bencílico y 7 % de metoxipropanol, se mezclaron con 25,3 g, y 19,4 g, respectivamente, de un agente de curado aducto comercial de una resina epoxi y una amina alifática (@Beckopox VEH 2188/55WA, Cytec Austria GmbH). La viscosidad fue adaptada por adición de agua totalmente desionizada a 830 mPa·s para ambos sistemas. Se determinó que el tiempo de vida fue 3 h en cada caso.

Estas composiciones de revestimiento transparentes (Pintura 3.1 con la dispersión de resina epoxi del ejemplo 2, y pintura 3.2 con la dispersión de resina epoxi comparativa) se aplicaron a placas de vidrio y se secaron a 23 °C durante siete días (aproximadamente 70 µm de grosor de película seca). Ambas películas de revestimiento se ensayaron en cuanto a dureza (dureza con péndulo medida según el procedimiento de König, DIN EN ISO 1522, en condición ambiental, que es 23 °C y 50 % de humedad relativa, y 23 °C y a 100 % de humedad relativa para el ensayo de vapor saturado).

La adhesión a las placas de acero fue en el mismo nivel para ambas, con un resultado del ensayo de muesca cruzada de GT 0. El ensayo de impacto de acuerdo con el método de Gardner se realizó de acuerdo con ASTM D 2794-93 (1 in·lb = 25,4 mm x 4,448 N = 113,0 mJ) y se midió sobre paneles de acero revestidos con un grosor de película seca de aproximadamente 55 µm. Los resultados se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1 Resultados de aplicación

Resultado para	Pintura de ejemplo		3.1	3.2
		unidad		
Dureza después de 24 h		s	67	36
Dureza después de 48 h		s	81	46
Dureza después de 7 d		s	111	87
Dureza en fase de vapor saturado		s	99	56
Impacto de Gardner		in·lb (J)	10 (1,13)	20 (2,26)
Ensayo de corrosión (EN ISO 9227)	después de 840 h	formación de ampollas	1 (S3)	2 (S3)
desplazamiento desde el rasguño	después de 840 h	mm	8	16

Se puede ver claramente a partir de los ejemplos que la ausencia de alcohol bencílico y la presencia del componente **D** proporciona tanto un desarrollo más rápido de la dureza en la película de revestimiento como mejor resistencia a la humedad. El impacto de Gardner, que es una medida para la elasticidad de la película, también es mejorado frente al sistema estándar que tiene alcohol bencílico como agente coalescente.

Como se esperaba, el nivel de VOC es notablemente reducido por la ausencia de alcohol bencílico, desde un nivel de 188 g/l (dispersión de resina para la composición de revestimiento 3.2) a 4 g/l (dispersión de resina para la composición de revestimiento 3.1 acorde con la invención). El ensayo de corrosión se realizó de conformidad con EN ISO 9227 (Ensayo NSS), habiendo sido ensayada cada muestra con rasguño central. La distancia de desplazamiento desde el rasguño central fue reducida notablemente, lo que muestra la excelente resistencia a la corrosión conseguida con un revestimiento hecho a partir de la composición de resina de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso, que comprende bloques constructores derivados de un poliéter-poliol alifático **A**, una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, una resina epoxi **B'** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, que puede ser idéntica a **B**, o diferente de **B**, un éster de ácido graso **D** epoxi-funcional, y un poliol aromático **C**.
2. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde el poliéter-poliol alifático **A** es un éter-glicol de polioxialquileno que comprende una fracción de masa de al menos 20 % de grupos oxietileno, y tiene una masa molar media numérica  $M_n$  de 0,2 kg/mol a 20 kg/mol.
- 10 3. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde la resina epoxi **B** tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, y que tiene una estructura de poliéter que a su vez tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxipropano y restos derivados de compuestos dihidroxilados aromáticos.
- 15 4. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde la resina epoxi **B'** tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, y puede ser idéntica a **B**, o diferente de **B**, y que tiene una estructura de poliéter que a su vez tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxipropano y restos derivados de compuestos dihidroxilados aromáticos.
5. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde el éster de ácido graso **D** epoxi-funcional es un éster de un alcohol alifático **D1** al menos monovalente que tiene de uno a diez átomos de carbono, y un ácido graso **D2** monofuncional que tiene de seis a treinta átomos de carbono, en donde al menos uno del alcohol **D1** y el ácido graso **D2** tiene un grupo epoxi en su molécula.
- 20 6. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde el poliol aromático **C** es un compuesto aromático que tiene de cinco a veinte átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo.
7. La resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, en donde la cantidad de éster de ácido graso **D** epoxi-funcional se elige para corresponder a una fracción de masa de 0,5 % a 20 %, donde la fracción de masa es la relación  $m_D/m_E$  de la masa  $m_D$  del componente **D** a la masa  $m_E$  de la resina **E** en la composición.
- 25 8. Un procedimiento para preparar la resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, procedimiento que comprende
- hacer reaccionar en la primera etapa un poliéter-poliol alifático **A** y una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula en presencia de un catalizador ácido, en donde se forma un aducto **AB**,
  - este aducto **AB** se hace reaccionar después en la segunda etapa en una reacción de avance con una resina epoxi **B'** adicional, el éster de ácido graso **D** epoxi-funcional y un poliol aromático **C**.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde en la primera etapa, las cantidades del poliéter-poliol alifático **A** y una resina epoxi **B** que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula se eligen de tal modo que la relación del número de grupos OH en el poliol alifático **A** al número de grupos epoxi del compuesto epoxi **B** usado en la reacción de condensación es de 1:0,85 a 1:3,5, y la cantidad específica de sustancia de grupos epoxi de dicho producto de condensación está entre 0,002 mol/kg y 5 mol/kg.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde el aducto **AB**, resina epoxi **B'** adicional y poliol aromático **C** se hacen reaccionar primero en la segunda etapa en presencia de un catalizador hasta que al menos el 90 % de los grupos epoxi presentes en la mezcla de reacción se han consumido, y añadir después el componente **D** y opcionalmente, catalizador adicional, y llevar la reacción a término.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde la cantidad de **D** se elige de tal modo que una porción de al menos 5 % del mismo queda sin reaccionar.
12. Un método de uso de la resina epoxi **E** dispersable en medio acuoso de la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- mezclar uno o más agentes de curado seleccionados del grupo que consiste en agentes de curado básicos que son aminas polifuncionales, aductos de aminas y resinas epoxi, bases de Mannich, y poliamidoaminas, o los agentes de curado ácidos que son ácidos policarboxílicos y anhídridos de los mismos, así como fenoles polifuncionales, y agentes de curado formadores de enlaces éter o imina que son resinas aminoplast y fenoplast,
  - depositar la mezcla formada sobre sustratos tales como metal, madera, vidrio, cemento, plástico, cerámica, etc. por métodos seleccionados del grupo que consiste en cepillado, pulverización, inmersión y aplicación con rodillo, y aplicar con una cuchilla o alambre de revestimiento, y
  - curar la película de revestimiento aplicada por calentamiento.
- 50