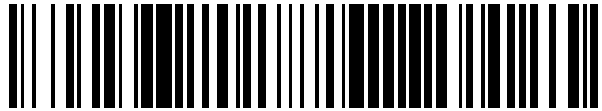


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 057**

51 Int. Cl.:

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10757466 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2470581**

54 Título: **Aductos de amina-epoxi y su uso para preparar revestimientos de poliurea y de poliurea-poliuretano**

30 Prioridad:

27.08.2009 HU 0900532

22.07.2010 HU 1000390

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

22.10.2014

73 Titular/es:

POLINVENT KFT. (100.0%)

Ady E. út 59.

1221 Budapest, HU

72 Inventor/es:

NAGY, GÁBOR;

BALÁZS, FERENC y

CSELIK, GYÖRGY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 511 057 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

Aductos de amina-epoxi y su uso para preparar revestimientos de poliurea y de poliurea-poliuretano

La invención se refiere a aductos de amina epoxi y a su uso para la preparación de revestimientos de poliurea y de poliuretano.

- 5 Más específicamente, la invención se refiere a aductos poliméricos de amina-epoxi y mezclas de aductos con estructuras simétricas y asimétricas, y a su aplicación para revestimientos de poliurea (PU) y de poliurea-poliuretano (PU-PUR), libres de disolventes (libres de COV), y pulverizables.

Antecedentes de la invención

- 10 Los sistemas de PU y los híbridos de PU-PUR, libres de COV y pulverizables se usan ampliamente para el revestimiento de diferentes sustratos, tales como metales, polímeros, hormigón, etc. Una de las características ventajosas de tales revestimientos es que el revestimiento endurece de forma relativamente rápida.

- 15 Sin embargo, el estado de la técnica para los revestimientos de PU de dos componentes pulverizados en caliente muestra una adherencia moderada a superficies de metal. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, primero se aplica una capa de imprimación epoxi sobre el metal, y el revestimiento se aplica después de su endurecimiento. La imprimación epoxi, sin embargo, endurece por lo general de forma bastante lenta. A 10 °C, el proceso no se producirá sin el calentamiento del sustrato a revestir. De esta forma el rápido curado, una de las principales ventajas de los sistemas de PU, se perderá o disminuirá considerablemente.

- 20 Otros problemas son que el tiempo de endurecimiento de los revestimientos de PU no se puede regular de una forma libre, las di- y poliaminas primarias más conocidas reaccionan con los isocianatos demasiado rápido, y así estos compuestos también contienen por lo general cantidades considerables de extendedores de cadena de diamina aromática que son perjudiciales para el medio ambiente natural, y también para los trabajadores. Estas sustancias pertenecen a los materiales de medio a alto riesgo. (La fabricación y aplicación de algunos de estos materiales, por ejemplo, los que tienen la clasificación N50/53 estarán fuertemente limitados por el nuevo reglamento europeo sobre sustancias químicas [(REACH)]).

- 25 El Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.723.821 sugiere el uso de ciertos aductos de poliamina-epoxi para mejorar la adherencia de los revestimientos de poliurea. Según la descripción, estos aductos se forman por la reacción de una poliamina con un compuesto que contiene un grupo epoxi mientras se abre el anillo epoxi. Entre los compuestos epoxi se mencionan principalmente los productos basados en Bisfenol A, Bisfenol F y novolac epoxi, que son excelentes materiales formadores de película per se, y que se aplican con éxito en la industria de la laca. Entre los componentes de amina se enumera casi la totalidad de la gama de productos comerciales, pero en los ejemplos sólo se muestran las diaminas primarias alifáticas y aromáticas. De esta manera, el aducto preparado siempre contiene al menos dos grupos amino primarios.

Sobre superficie de hormigón se consigue mejor adherencia que con la poliurea que no contiene aducto, pero el producto no se ha probado en otras superficies.

- 35 Según las pruebas de los inventores, los revestimientos preparados con aductos según el documento mencionado anteriormente no muestran una adherencia satisfactoria a superficie metálica. (Véase más adelante en la Tabla 6/4).

- 40 El objeto de la invención es proporcionar aductos polímeros de amina-epoxi líquidos, que sean adecuados para preparar revestimientos de poliurea y de poliurea-poliuretano, pulverizables y libres de disolventes con una excelente adherencia, y con vida útil ajustable, es decir, con una reactividad con los isocianatos que se pueda regular a voluntad en un amplio intervalo.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar aductos de amina-epoxi en donde la cantidad de aminas de partida especialmente peligrosas permanece por debajo de 0,1 % m/m.

Resumen de la invención

- 45 La invención se refiere a aductos de amina-epoxi y mezclas de aductos con una viscosidad máxima de 300 mPa·s a 70 °C, y con una masa molecular promedio (\overline{M}_n) entre 300 y 8.000. Los aductos de amina-epoxi según la invención contienen al menos un grupo hidroxilo formado durante la adición amina-epoxi y al menos dos grupos amino que con capaces de reaccionar con los grupos isocianato. Hay un máximo de un grupo amino primario en la molécula. La invención también se refiere al proceso para preparar los aductos anteriormente mencionados. El aducto según la invención se prepara mezclando los componentes amino y epoxi de partida en una proporción adecuada, y calentando la mezcla hasta el consumo completo de los grupos epoxi. Preferiblemente, se usan compuestos poliméricos amino y/o epoxi como compuestos de partida.

Los aductos según la invención se pueden usar para la preparación de revestimientos de PU y de PU-PUR pulverizables. Así, la invención se refiere al uso de aductos de amina-epoxi según la invención en la preparación de revestimientos de PU y de PU-PUR, y también a los revestimientos preparados.

5 Mediante el uso de los aductos según la invención, la vida útil de los revestimientos de PU y de PU-PUR se puede regular en un amplio intervalo, y las propiedades de los revestimientos preparados de esta manera, tales como la resistencia de adhesión sobre superficie de metal y la resistencia a la corrosión son mejores que las de los revestimientos conocidos.

10 Los aductos y las mezclas de aductos según la invención se aplican para la preparación de aductos de PU o de PU-PUR como sigue: el aducto de amina-epoxi o la mezcla de aductos según la invención se sustituye parcial o totalmente por uno o más componentes de las mezclas de las aminas es decir, de su componente "A".

La invención también se refiere a la preparación de una imprimación de PU pulverizada en caliente, en donde uno o más de los aductos amina epoxi según la invención con una viscosidad de menos de 100 mPa·s a 70 °C se sustituye por una parte de los componentes de amina del PU.

Descripción detallada de la invención

15 La invención se refiere por una parte a los aductos de amina-epoxi y a las mezclas de aductos. Mediante la elección adecuada de los compuestos epoxi y de las aminas de partida se es capaz de preparar los aductos con diversas estructuras y propiedades. La masa molecular promedio de los aductos de amina-epoxi según la invención está entre 300 y 8.000, preferiblemente entre 300 y 6.000. Los aductos de amina-epoxi según la invención contienen al menos uno, preferiblemente más de un grupo hidroxilo alcohólico que se forma durante la adición amina-epoxi. Los aductos de
20 amina-epoxi según la invención se caracterizan por lo siguiente:

- contienen al menos dos grupos amino por molécula que son capaces de reaccionar con grupos isocianato, y un máximo de uno de estos grupos amino es primario,
- son polímeros según la definición de la OCDE, es decir según la clasificación REACH, ver http://www.ocde.org/document/54/0,3343,en_2649_34365_35056054_1_1_1_1.00.html
- 25 - su viscosidad a 70 °C no es más de 300 mPa·s.

Las aminas útiles para la preparación de los aductos de amina-epoxi según la invención pueden ser mono-, di- y triaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas, primarias o secundarias. En la Tabla 1 se enumeran algunas aminas de partida preferidas.

Tabla 1.

30 *Parámetros de los componentes amina de partida*

Nº	Nº CAS	M o (\overline{M}_n) (g/mol)	Nombre	Fabricante	Código de peligrosidad de la amina
<i>1. Monoaminas primarias</i>					
1.1.	62-53-3	93,13	Anilina	BASF, Bayer	T, N (R50), carac.
1.2.	578-54-1	121,18	2-Etilanilina	Albemarle	T, Xn
1.3.	579-66-8	149,23	2,6-Dietilanilina	Albemarle	Xn
1.4.	100-46-9	107,16	Bencilamina	BASF	C, Xn
1.5.	108-91-8	99,18	Ciclohexilamina	Dayang, Brenntag	C
1.6.	7003-32-9	113,2	2-Metil-ciclohexilamina	Air Products	F, C
1.7.	14205-39-1	115,13	Metil-3-aminocrotonato	Lonza	Xi
1.8.	104-75-6	129,24	2-Etilhexilamna	BASF	T, C

ES 2 511 057 T3

Nº	Nº CAS	M _o (\overline{M}_n) (g/mol)	Nombre	Fabricante	Código de peligrosidad de la amina
1.9.	107-45-9	129,24	1,1,3,3-Tetrametil-butilamina (terc-Octilamina)	BASF	F, C, Xn
1.10.	618-36-0	121,18	DL-1-Feniletilamina	BASF	C, Xn
1.11.	94-70-2	137,18	o-Fenetidina (2-Etoxianilina)		T
1.12.	112.90-3	267,49	Oleilamina	Akzo	C, N
1.13.	83713-01-3	~600	Jeff [®] . M600	Huntsman	Xn, Xi, polímero
1.14.	83713-01-3	~2.000	Jeff. M2005	Huntsman	Xn, Xi, polímero
2. Diaminas primarias					
2.1.	15520-10-2	116,21	2-metil-1,5-diaminopentano	Invista	Xn, C
2.2.	124-09-4	116,21	1,6-Diaminohexano	BASF	Xn, C
2.3.	694-83-7	114,19	1,2-Diaminociclohexano	Du Pont	C
2.4.	2579-20-6	142,24	1,3-Bis(aminometil) ciclohexano (1,3-BAC)	Itochu	C
2.5.	1761-71-3	210,36	4-4'-Metilenbis-(ciclohexilamina)	BASF	Xn, C, N (R51/53)
2.6.	6864-37-5	238,41	4-4'-Metilenbis-(2-metil-ciclohexilamina)	P + M	T, C,N (R51/53)
2.7.	2855-13-2	170,3	Isoforon diamina (Vestamin IPD)	Degussa	Xn
2.8.	9046-10-0	~240	Jeff. D230	Huntsman	C polímero
2.9.	9046-10-0	~400	Jeff. D400	Huntsman	C, Xn polímero
2.10.	9046-10-0	~2.000	Jeff. D2000	Huntsman	C, Xn polímero
2.11.	65605-36-9	~600	Jeff. ED600	Huntsman	- polímero
2.12.	65605-36-9	~900	Jeff. ED900	Huntsman	- polímero
2.13.	929-59-9	~148	Jeff. EDR148	Huntsman	Xn
2.14.	960525-56-8		PolyTHF – Amina 350**	BASF	C, N (R50/53) polímero
2.15.	960525-56-8	1.600 – 1.800	PolyTHF – Amina 1700**	BASF	C, N (R50/53) polímero
2.16.	68479-98-1	178,28	Ethacure 100 = Lonzacura 80	Albemarle Lonza	Xn, N
2.17.	1477-55-0	136,19	m-Xililendiamina (MXDA)	Itochu	C

Nº	Nº CAS	M _o (\overline{M}_n) (g/mol)	Nombre	Fabricante	Código de peligrosidad de la amina
3. Triaminas primarias					
3.1.	39423-51-3	~400	Jeff. T403	Huntsman	C, Xn
3.2.	64852-22-8	~3.000	Jeff. T3000	Huntsman	Xi polímero
3.3.	64852-22-8	~5.000	Jeff. T5000	Huntsman	Xi polímero
4. Diaminas secundarias					
4.1.	[ELINCS: 433-260-2]*		Desmophen NH 1220	Bayer	R52/53
4.2.	136210-30-5		Desmophen NH 1420	Bayer	Xi
4.3.	136210-32-7		Desmophen NH 1520	Bayer	Xi
4.4.	81455-53-0	~240	Jeff. SD231	Huntsman	C, Xn
4.5.	81455-53-0	~400	Jeff. SD401	Huntsman	C, Xn polímero
4.6.	81455-53-0	~2.000	Jeff. SD2001	Huntsman	C, Xn polímero
4.7.	156105-38-3	~750	Jefflink 754	Huntsman	N, C, Xn, polímero
4.8.	5285-60-9	~310	Ethacure 420 = Unilink 4200	Dorf Ketel	-

* Jeff. Se establece para Jeffamine™

** La mayoría de éstas son diaminas primarias, pero también se pueden encontrar entre los productos diaminas primarias que contienen aminas secundarias en la región media de la cadena, ver <http://www.hansonco.net/PolyTHF-Amin1700-TDS.pdf>

- 5 Según la invención, se prefieren polioxialquilaminas es decir, poliéteraminas, que contienen cadenas de poliéter homogéneas o mixtas formadas a partir de óxido de etileno, óxido de propileno o politetrahidrofurano (PTHF), tales como por ejemplo, los productos de Huntsman pertenecientes a las series Jeffamine: M: monoamina, D: diamina, T: triamina, SD: diamina secundaria (del inglés secondary diamine, etc., y los número siguientes a las letras son valores que hacen referencia a la masa molecular promedio del producto.
- 10 Además de aquellas, por ejemplo, también se pueden usar las siguientes aminas:
- procedentes de otras diaminas, 4,4'-diaminodifenil éter (Nº CAS 101-80-4), o bis(3-aminofenil) sulfona, bis(4-aminofenil) sulfona (Nº CAS 80-08-0), 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina (Nº CAS 7209-38-3), etc.;
 - procedentes de diaminas secundarias: piperazina (Nº CAS 110-85-0), N,N'-di-terc-butiletildiamina (Nº CAS 4062-60-6), etc., además de:
- 15 - amino alcoholes, tales como por ejemplo, 1-amino-2-propanol (Nº CAS: 78-96-6), 2-amino-2-metil-1-propanol (Nº CAS 124-68-5), 2(2-aminoetil-amino) etanol (Nº CAS 11-41-1), N-(2 hidroxipropil)-etilendiamina (Nº CAS 123-84-2), etc.
- Aminas de partida también preferidas son las ya mencionadas aminas aromáticas y cicloaromáticas usadas en la fabricación de PU y/o PUR como extendedores de cadena, que sin embargo son peligrosas para el medio ambiente (tóxicas, cancerígenas), tales como por ejemplo:
- 20
- 1,4-fenilendiamina (tóxica, N50/53),
 - 1,3-fenilendiamina (tóxica, mutágena y N50/53),
 - MOCA = 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina) (tóxica, cancerígena, N50/53).

Aductos baratos que contienen aminas secundarias aromáticas o, combinados con diamina, aductos que contienen aminas primarias y secundarias, caracterizados por una estructura asimétrica y que proporcionen propiedades ventajosas se pueden preparar mediante el uso de monomíneros que serían muy peligrosas por sí mismas, tales como:

- isómeros o-, m-, p- de la toluidina (desventaja: tóxica, N50),
- 5 - isómeros 2,3-; 2,4-; 2,5-; 3,5 de la dimetil-anilina (desventaja: tóxica, N51/53), etc.

(Para los datos de clasificación y otros parámetros ver por ejemplo, el volumen actualizado de TCI Laboratory Chemicals, 2008-2009, www.tcieurope.eu).

- 10 Para una regulación más fácil del tiempo de reacción con los isocianatos durante la preparación del revestimiento también se pueden usar mezclas de las aminas enumeradas anteriormente. Por ejemplo, se prefiere aplicar una combinación de aminas, donde al menos el 50 % de los grupos amino en el aducto obtenido son secundarios.

- 15 Para la preparación de aductos que reaccionan lentamente con los isocianatos son especialmente preferibles algunas monoaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas y aromáticas debido a su impedimento estérico, tales como por ejemplo: 2-etilanilina, 2-metil-ciclohexilamina, terc-octilamina y otras similares. Para regular la reactividad del isocianato también son preferibles aminas secundarias del tipo Bis-aspartato (por ejemplo, los productos Desmophen de Bayer) debido a sus diferentes estructuras.

Para los aductos según la invención se prefieren los compuestos epoxi enumerados en la Tabla 2 como componentes epoxi.

Tabla 2.

Parámetros de los componentes epoxi de partida

Nº	Nº CAS	M o (\overline{M}_n) (g/mol)	Nombre	Fabricante y marca	Código riesgo	Equivalente epoxi (g/equiv.)	η (25°C) [mPa·s]
<i>1.- Compuestos monoepoxi (diluyentes activos tipo monoepoxi)</i>							
1.1.	2426-08-6	130	Butil glicidil éter	AH - 5 = Araldite RD1 (Huntsman)	Xn	140 - 160	1,2 - 1,8
1.2.	3101-60-8	206	p-terc-butil-fenil glicidil éter	AH - 7 (+ M Kft.)	Xi	220 - 240	10 - 30
1.3.	2461-15-6	186	2-etil-hexil-glicidil éter	AH - 17 (P + M Kft.)	Xi	210 - 230	2 - 4
1.4.	68609-97-2	242-270	Glicidil éter de alcohol graso C12-C14	AH - 24 (P + M Kft.)	Xi	270 - 313	5 - 10
1.5.		460-500	Glicidil éter de alcohol graso C12-C14 etoxilado	AH - P61 (P + M Kft.)	Polímero	470 - 490	15 - 25
1.6.	2530-83-8	236,34	[3(2,3-Epoxypropoxi) propil] trimetoxi silano	Onichem Wacker	Xi		
1.7.	106-91-2	142,15	Glicidil metacrilato	BASF	Xn		
1.8.	26761-45-5	228,3	Glicidil éster del ácido neodecano (Versatic) (Cardura E)	Eporezit E 044 (P + M Kft.)	Xi, N (R51/53)	235-244	10
<i>2.- Compuestos diepoxi (diluyentes activos tipo diepoxi)</i>							
2.1.	2425-79-8	202	1,4-butanediol diglicidil éter	AH - 3 (P + M Kft.)	Xn	130 - 145	12 - 22
2.2.	17557-23-2	216	Neopentilglicol diglicidil éter	AH - 14 (P + M Kft.)	Xi	150 - 160	15 - 25
2.3.	16096-31-4	230	1,6-hexanodiol diglicidil éter	AH - 18 (P + M Kft.)	Xi	147 - 161	15 - 25
2.4.	26142-30-3	188	Polipropilenglicol diglicidil éter	AH - 19 (P + M Kft.) o Epilox® M985 (Leuna Harz GmbH)	- Polímero	313 - 345	40 - 90
2.5.	30499-70-8	302	Trimetil propano triglicidil éter	AH - 20 (P + M Kft.)	Xi	140 - 150	120 - 180
2.6.	30583-72-3	353	H ₁₂ Dian-bis-glicidil éter	Epilox® P22-00 (Leuna Harz GmbH)	Xi	205 - 235	1.500 - 3.500

ES 2 511 057 T3

Nº	Nº CAS	M _o (\overline{M}_n) (g/mol)	Nombre	Fabricante y marca	Código riesgo	Equivalente epoxi (g/equiv.)	η (25°C) [mPa·s]
3.- Resinas epoxi (resinas di- y poliepoxi)							
3.1.	25068-38-6	≥ 340	Resina epoxi líquida Bisfenol A	Epidian 6D ≈ Epikote 828 (CIECH)	Xi	184 – 190	~12.000 – 14.000
3.2.	28064-14-4	≥ 312	Resina epoxi líquida Bisfenol F	DER 354 (DOW)	Xi, N	167 – 174	~5.000
3.3.	28064-14-4		Resina epoxi líquida Novolac	DEN 425 (DOW)	Xi, N	169 – 175	9.500 – 12.500
3.4.	25068-38-6	880	Resina epoxi sólida en base a Bisfenol A	Epikote 1001 ≈ Epidian 2PA (CIECH)	Xi, R52/53		5,3 – 6,8
3.5.	25036-25-3	750 – 1.100	Resina epoxi sólida en base a Bisfenol A	Epikote 1004 ≈ Epidian 011 (CIECH)	Polímero	806 - 909	370 – 550**

** Medido en disolución al 40 % de dietilenglicol monobutil-éter a 25 °C.

Compuestos epoxi adicionales que se pueden usar además de los enumerados en la Tabla son, por ejemplo:

- Procedentes de compuestos monoepoxi:

o-cresil glicidil éter (por ejemplo AH - 6 de P + M Kft.)

5 glicidil éter de alcohol graso C10 etoxilado (por ejemplo, AH - P63 de P + M Kft.)

glicidil éter de alcohol graso C13-C15 etoxilado (por ejemplo, AH - P62 de P + M Kft.)

- Procedentes de diluyentes activos, los siguientes compuestos di- y poliepoxi:

Ciclohexanodimetanol diglicidil éter (por ejemplo AH - 11 de P + M Kft.)

Glicerol-triglicidil éter (por ejemplo, AH - 12 de P + M Kft.)

10 Glicerol etoxilado-triglicidil éter (por ejemplo, AH - P64 de P + M Kft.)

Trimetilol-propano-triglicidil éter (por ejemplo AH - 20 de P + M Kft.)

Según la invención, son especialmente ventajosos como compuestos epoxi de partida los compuestos mono-, di- y poliepoxi de baja viscosidad, es decir, los diluyentes activos, sus mezclas, así como las resinas epoxi y las mezclas de resinas que contienen diluyentes activos.

15 Por ejemplo, se prefieren diluyentes activos del tipo AH - 3, AH - 5, AH - 7, AH - 14, AH - 17, AH - 18, AH - P61, Epilox M985.

20 Para la preparación de aductos según la invención se pueden usar numerosas combinaciones de las aminas y compuestos epoxi anteriormente enumerados. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar mono-, di- y triaminas primarias o sus mezclas con compuestos mono-, di-, tri- y tetraepoxi, y con sus mezclas en diferentes relaciones. Para una mejor visión general, tales combinaciones se muestran en la Tabla 3 y en la Tabla 4.

Entre los aductos preparados por combinaciones, los siguientes caen fuera del alcance de la presente invención:

- los que no son polímeros,

- los que contienen más de un grupo amino primario y

25 - los que no contienen al menos dos grupos amino por molécula, que sean capaces de reaccionar con el grupo isocianato.

En consecuencia, los aductos que contienen sólo grupos amino terciarios están fuera del alcance de la invención.

Tabla 3.

Nº de variación de aducto	Amina		Compuesto epoxi		Grupo(s) amina en el aducto <i>Su reacción con isocianatos</i>
	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	
1.	Monoamima primaria	1	Monoepoxi	1	Monoamina secundaria. "NO" <i>Desventajoso en sistema PU, efecto terminación de cadena</i>
2.	Monoamima primaria	2	Diepoxi	1	Diamina secundaria. <i>Reacción lenta.</i>
3.	"	3	Triepoxi	1	Triamina secundaria. <i>Reacción lenta.</i>
4.	"	4	Tetraepoxi	1	Tetraamina secundaria. <i>Reacción lenta.</i>
5.	Monoamina + diamina	2 1	Triepoxi	1	Se forman un grupo amino primario y tres grupos secundarios por molécula en una reacción de dos etapas. <i>Amina primaria reacciona rápido, el resto lento.</i>
6.	Diamina primaria	1	Monoepoxi	1	Un grupo amino primario y uno secundario por molécula. <i>Amina primaria reacciona rápido, la secundaria lenta</i>
7.	"	1	"	2	Diamina secundaria. <i>Reacción lenta.</i>
8.	"	2	Monoepoxi + diepoxi	1 1	Se forman cuatro aminas secundarias por una reacción en dos etapas. <i>Reacción lenta.</i>
9.	"	2	Diepoxi	1	Dos aminas primarias y dos secundarias por molécula. "NO", USA. <i>Alto riesgo de polimerización.</i>
10.	"	3	Triepoxi	1	Ocurre polimerización. "NO"
11.	Triamina primaria	1	Monoepoxi	1	Permanecen dos aminas primarias, se forma una secundaria. "NO" <i>Rápida, luego reacción adicional lenta.</i>
12.	"	1	"	2	Permanece una amina primaria, se forman dos secundarias. <i>Rápida, luego reacción lenta.</i>

ES 2 511 057 T3

Nº de variación de aducto	Amina		Compuesto epoxi		Grupo(s) amina en el aducto <i>Su reacción con isocianatos</i>
	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	
13.	“	1	“	3	Triamina secundaria. <i>Reacción lenta.</i>
14.	“	2	Diepoxi	1	Permanecen cuatro aminas primarias, se forman dos secundarias. “NO” <i>Alto riesgo de polimerización.</i>
15.	“	2	Monoepoxi + Diepoxi	2 1	Hexamina secundaria preparada por una reacción en dos etapas.

"NO" = Fuera del alcance de la invención!

Otras variaciones con sólo aminas primarias no forman parte de la invención.

USA = El documento de patente relativo a los aductos de amina epoxi (US 6.723.821) describe éstos en detalle.

Tabla 4.

Nº de variación de aducto	Amina		Compuesto epoxi		Grupo(s) amina en el aducto
	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	Tipo	Cantidad (mol) en el aducto	
1.	Monoamina secundaria	1	Monoepoxi	1	Monoamina terciaria. "NO"
2.	Monoamina secundaria	2	Diepoxi	1	Amina dterciaria. "NO"
3.	"	3	Triepoxi	1	Amina triterciaria. "NO"
4.	"	4	Tetraepoxi	1	Amina tetraterciaria. "NO"
5.	Monoamina + Diamina	2 1	Triepoxi	1	Se forman una amina secundaria y tres terciarias en una reacción de dos etapas. "NO"
6.	Diamina secundaria	1	Monoepoxi	1	Una amina secundaria y una terciara en la molécula. "NO"
7.	"	1	"	2	Se forman dos aminas terciarias. "NO"
8.	"	2	Monoepoxi + Diepoxi	1 1	Se forman cuatro grupos amina terciarios en una reacción en dos etapas. "NO"
9.	"	2	Diepoxi	1	Dos aminas secundarias y dos terciarias por molécula. ¡Alto riesgo de polimerización!. "NO"
10.	"	3	Triepoxi	1	¡Tiene lugar polimerización!. "NO"
11.	Triamina secundaria	1	Monoepoxi	1	Dos aminas secundarias y una terciaria por molécula. ¡Se pueden usar ciertos aductos!. "NO"
12.	"	1	"	2	Una amina secundaria y dos terciarias por molécula. "NO"
13.	"	1	"	3	Tres aminas terciarias por molécula. "NO"
14.	"	2	Diepoxi	1	Cuatro aminas secundarias y dos terciarias por molécula. Alta viscosidad. "NO". ¡Alto riesgo de polimerización!
15.	"	2	Monoepoxi + Diepoxi	2 1	Hexamina terciaria preparada por reacción en dos etapas. "NO"

"NO". ¡Fuera del alcance de la invención!

5 Se puede observar en la Tabla 4 que comenzando con aminas puramente secundarias, sólo hay un caso donde se pueden obtener aductos según la invención. También en este caso, se puede formar en la molécula un grupo amino terciario, lo que puede causar problemas tanto en la preparación y en la aplicación. En consecuencia, el uso de aminas secundarias por sí solas tiene sólo una importancia que se puede ignorar para la invención. Las aminas secundarias, combinadas con aminas primarias sólo pueden ser importantes como los denominados diluyentes activos.

- El objetivo de los inventores es preparar aductos que sean polímeros según la clasificación REACH. Por lo tanto, se elige preferiblemente una combinación de materias primas en donde al menos una de ellas esté clasificada como polimérica. Es decir, el número promedio de unidades de monómero es de más de 3, y ninguno de los homólogos representa más masa del 50 % de toda la materia prima. Ver Guidance for monomers and polymers, European Chemicals Agency, 2008 http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/polymers.pdf; o Gyula Körtvelyessy: About REACH in another way: monomers - polymers (en Húngaro), http://www.kortvelvessy.extra.hu/REACH/polimerek_monomerek.pdf.
- 5
- Cuando, según la invención, una o ambas materias primas son polímeros según dicha clasificación, entonces el aducto obtenido no es un material puro, sino una mezcla de moléculas de aducto.
- 10
- La invención se refiere además a un proceso para la preparación de aductos y de mezclas de aductos según la invención. En el curso del proceso una o más materias primas amino y epoxi se mezclan en una relación adecuada y se calientan. El proceso se puede llevar a cabo en una o más etapas. Si el proceso se lleva a cabo en más, preferiblemente en dos etapas, éste comprende las siguientes etapas:
- 15
- a) en la primera etapa se hace reaccionar un compuesto di- o poliepóxido con la monoamina, y el producto obtenido se hace reaccionar con otra mono- o diamina, o
- b) en la primera etapa, se hace reaccionar una di- o poliamina primaria con un compuesto monoepoxi, y el producto obtenido se hace reaccionar con otro compuesto mono- o diepoxi.
- Si las aminas de partida son especialmente peligrosas, entonces el número de etapas puede ser tres o incluso más, con el fin de cumplir con los requisitos de REACH.
- 20
- La progresión de la reacción se controla mediante la medición de los índices de amina y de epoxi. La amina y el compuesto epoxi se aplican por lo general en una cantidad equimolar. En ciertos casos se aplica un máximo del 50 % en moles, preferiblemente un máximo del 30 % en moles de exceso de amina. En lugar de un exceso de la amina primaria, también se puede usar el denominado diluyente activo, que es de carácter diamina secundaria: de éste, también se usa un máximo del 50 % en moles, preferiblemente un máximo del 30 % moles.
- 25
- Tal exceso de amina se aplica preferentemente cuando los materiales de partida son diamina primaria y compuestos diepoxi.
- Si los compuestos de partida son los compuestos peligrosos mencionados anteriormente que son perjudiciales para la salud humana, la reacción continuará más tiempo y a temperatura más alta (si es necesario, se aplicaran ciertos catalizadores) hasta que la relación de la(s) amina(s) de partida remanente(s) disminuya por debajo del 0,1 % en masa en relación al aducto final de amina-epoxi. (De modo que no supere el valor límite REACH).
- 30
- Otra forma posible es que la amina peligrosa se haga reaccionar primero con un pequeño exceso de epoxi (5 a 10 % en moles), y luego se unan los grupos epoxi libres mediante la adición de otra amina con propiedades más favorables. Se prefiere que la relación de aducto(s) a partir de la(s) amina(s) peligrosa(s) esté por encima del 90 % en la mezcla del aducto obtenido.
- 35
- Según la invención, los inventores pueden preparar de forma ventajosa aductos asimétricos, por lo general en dos etapas. Por ejemplo, primero se hace reaccionar una monoamina primaria con un grupo epoxi de un compuesto diepoxi, y el semi-aducto así obtenido se hace reaccionar con otra amina. También es factible que en la primera etapa se haga reaccionar una di- o triamina con un compuesto monoepoxi, y en la segunda etapa se aplique otro compuesto mono- o diepoxi.
- 40
- Durante la preparación del aducto, especialmente a escala industrial, la irregularidades en la dosificación y/o en la mezcla pueden causar variaciones locales en la concentración. Debido a la reacción adicional de las aminas secundarias formadas y los grupos -OH se pueden iniciar reacciones secundarias, y de esta manera se pueden formar más o menos moléculas de oligómeros. Por ejemplo, cuando reaccionan tres moléculas de diaminas y dos moléculas de compuestos diepoxi la masa molecular promedio de los aductos será mayor. Debido a que su viscosidad crece proporcionalmente con la cantidad y la masa molecular de los oligómeros, se sugiere aplicar un exceso de amina, o usar el denominado diluyente activo.
- 45
- La viscosidad de los aductos según la invención es máximo 300 mPa·s a 70 °C, preferiblemente máximo 200 mPa·s, y especialmente preferiblemente menos de 100 mPa·s. Los aductos o mezclas con tan baja viscosidad se pueden usar para preparar imprimaciones. Tales imprimaciones están también dentro del alcance de la invención.
- 50
- La invención se refiere también al uso de aductos y mezclas de aductos según la invención como componentes de mezcla de amina y/o de polioles de sistemas de poliurea (PU), de poliurea-poliuretano (PU-PUR), o de sistemas híbridos de poliuretano-poliurea (PUR-PU).

En las mezclas de amina (en el denominado componente "A") en lugar del 5 - 100 % en masa, preferiblemente 10 - 50 % en masa, de la amina tradicional se usan los aductos según la invención. Los aductos asimétricos se usan ventajosamente: 0 - 100 %, preferiblemente 20 - 50 %, de los aductos aplicados son de estructura asimétrica.

5 Los aductos de amina epoxi pertenecientes al alcance de la invención se pueden usar junto con todos los di- y polisocianatos y sus mezclas (independientemente de si pertenecen a isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos), que ya se han usado para la preparación de revestimientos de PU o de PUR. Por ejemplo, especialmente preferibles son los diferentes isocianatos modificados a base de MDI, prepolímeros a base de MDI, productos HDI trimerizados, etc.

10 La resistencia de adherencia de los revestimientos preparados con los aductos según la invención es mejor que la de los revestimientos conocidos: como se muestra en los ejemplos siguientes, alcanza, incluso supera 15 MPa, preferiblemente 18 MPa, y especialmente preferiblemente 20 MPa.

La resistencia a la corrosión de los sistemas de revestimiento según la invención también es excelente, como se demostrará mediante mediciones posteriores.

15 En lo que sigue, se ilustrará la invención mediante ejemplos, que sin embargo, no limitan el alcance de la invención. Los inventores han preparado las muestras en parte a escala de laboratorio (L), y en parte a gran escala de laboratorio, es decir, en autoclave (A). Los aductos con la misma composición pero realizados en diferente escala se asignan de manera diferente, ya que el escalado significa diferentes condiciones de reacción (tiempo de dosificación, transferencia de calor, condiciones de mezcla), por lo tanto, los aductos preparados y las mezclas de los aductos tienen propiedades más o menos diferentes.

20 **Ejemplo 1. (comparativo)**

Preparación a escala de laboratorio del aducto "MA - 0", N° 1.

Componentes de partida:

1 mol de 1,5-Diamino-2-Metilpentano (MPMD) + 1 mol de AH - 17

25 En una lata de metal abierta tradicional de 700 ml usada en la industria de la laca con un orificio superior de llenado de 80 mm de diámetro, se pesan 116 g de MPMD y 214 g de AH - 17. Bajo agitación continua, se calienta hasta 60 ± 2 °C mediante un calentador eléctrico de tipo cesta. A esta temperatura la conversión alcanzó el 81 % en 1,5 horas y, luego se ha alcanzado una conversión del 98,5 % después de dos horas más a 90 ± 1 °C. La reactividad y el consumo de los grupos epoxi se controlan mediante la determinación de los índices de amina y de epoxi. La viscosidad media del aducto total preparado fue 350 ± 20 mPa·s a 20 °C, 44 ± 10 mPa·s a 50 °C y 17 ± 5 mPa·s. a 70 °C.

30 El experimento se ha repetido con los mismos parámetros, pero usando un matraz de sulfurización de cuatro bocas, usando la técnica de laboratorio descrita en el Ejemplo 2. Los parámetros de la viscosidad del aducto han sido los mismos que los anteriormente descritos dentro de los límites de error.

35 El aducto N° 1 no pertenece al alcance de la invención, pero los inventores lo prepararon y ensayaron para la comparación. Este aducto reacciona demasiado rápidamente con los isocianatos que actualmente usan los inventores, de manera similar a la amina de partida, por lo que los inventores tampoco no prestaron atención a las variantes del polímero.

Ejemplo 2.

Preparación a escala de laboratorio del aducto "PA 112", N° 7.

Componentes de partida:

40 1 mol de Jeffamine D230 + 2 mol de AH - 17

45 Se pesan 120 g de la poliéter diamina alifática Jeffamine D230 en un matraz de sulfurización de cuatro bocas de 500 ml equipado con un embudo de goteo y un termómetro, y se calienta a $70 \pm 2,5$ °C mediante un calentador eléctrico de tipo cesta, bajo agitación continua e intensa. Manteniendo la sustancia, y más tarde la mezcla de reacción a esta temperatura durante dos horas, se añaden lentamente 222 g de 2-etilhexil glicidil éter en el matraz en 2 horas bajo agitación continua e intensa. Dependiendo del contenido de epoxi de la mezcla de reacción ésta se mantiene a la temperatura prescrita de $70 \pm 2,5$ °C durante 1,5 horas adicionales, y a 90 ± 25 °C durante 1,5 horas adicionales. La reactividad y el consumo de los grupos epoxi se controlan mediante la determinación de los índices de amina y de epoxi, y después del consumo completo de los grupos epoxi de partida la mezcla de reacción se enfría intensamente a temperatura ambiente. La

ES 2 511 057 T3

viscosidad media del aducto total preparado es 770 ± 20 mPa·s a 20°C , 80 ± 10 mPa·s a 50°C , 30 ± 5 mPa·s a 70°C , el índice de amina: 164 ± 5 , y el índice de epoxi: 0,0.

Ejemplo 3.

Preparación a escala de laboratorio del aducto "PA - 1.33", N° 50.

5 Componentes de partida:

1 mol de AH - P61 + 1 mol de Ethacure 100 + 1 de mol AH - 17

10 En la primera etapa, se pesan 164 g de AH - P61, 60 g de Ethacure 100 y 2,5 % de trietanolamina (como catalizador) en la lata de metal de 700 ml. Bajo agitación continua se calienta hasta $135 \pm 2^\circ\text{C}$ mediante un calentador eléctrico de tipo cesta durante 1 hora, y se mantiene a esta temperatura durante 2,5 horas hasta que los grupos epoxi de partida se consumen casi por completo, es decir, la conversión calculada para el semi-aducto alcanza el 97 %. La reactividad y la disminución de los grupos epoxi se controlan mediante la determinación de los índices de amina y de epoxi.

Al semi-aducto preparado de esta manera, se añaden 80 g de AH - 17 (en lugar de los necesarios 76 g, un 5,27 % más) para asegurar que, al final de la reacción el Ethacure 100 reaccionará por completo. Se ha continuado con la mezcla y el calentamiento a la misma temperatura durante 9 horas. El control de la conversión fue él mismo que para el semi-aducto.

15 El exceso de grupos epoxi se consumió por completo, la cantidad de Ethacure 100 residual se redujo por debajo del límite requerido, a 0,08 %, es decir, en relación con el Ethacure se ha superado la conversión del 99,9 %. La viscosidad medida del aducto total preparado fue 1.820 ± 20 mPa·s a 20°C , 195 ± 10 mPa·s a 50°C y 69 ± 5 mPa·s a 70°C .

Ejemplo 4.

Preparación a escala de laboratorio del aducto "PAE - 12", N° 48.

20 Componentes de partida:

1 mol de Ethacure 100 + 2 moles de AH - P61

25 Se pesaron 27 g Ethacure 100, 4,4 g, es decir 2,5 %, de trietanolamina (catalizador) y 150 g de AH - P61 en una lata de metal de 700 ml. Bajo agitación continua se calienta hasta $115 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 1 hora mediante un calentador eléctrico de tipo cesta. Después de cinco horas, la conversión fue del 83,5 %. Después de eso, la lata tapada se ha colocado en una cámara de secado y se mantuvo allí durante la toda noche sin mezclar. Por la mañana se alcanzó la conversión del 99,4 %. La reactividad y la disminución de grupos epoxi se controlan mediante la determinación de los índices de amina y de epoxi.

La viscosidad del aducto total preparado fue 835 ± 20 mPa·s a 20°C , 124 ± 10 mPa·s a 50°C y 49 ± 5 mPa·s a 70°C .

Ejemplo 5.

30 Preparación a escala de laboratorio del aducto "PA-28", N° 15.

Componentes de partida:

1 mol de Jeffamin D2000 + 2 moles de AH - 17

35 Se pesan 497 g de D2000 Jeffamin y 103 g de AH - 17 en una lata de metal de 700 ml. Bajo de agitación continua, mediante un calentador eléctrico de tipo cesta se calienta hasta $110 \pm 5^\circ\text{C}$ en 1 hora, y luego se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. En esta etapa, la conversión alcanzó el 43 %. Al aumentar la temperatura a $140 \pm 5^\circ\text{C}$, se continuó con la mezcla durante 3,5 horas más, hasta que los grupos epoxi de partida se consumen casi por completo, es decir, se alcanza la conversión del 98,7 %. La reactividad y el consumo de grupos epoxi se controlan mediante la determinación de los índices de amina y de epoxi. La viscosidad medida del aducto total preparado fue 884 ± 20 mPa·s a 20°C , 161 ± 10 mPa·s a 50°C y 73 ± 5 mPa·s a 70°C .

40 Ejemplo 6.

Instrucción de operación para la preparación a gran escala de laboratorio del aducto "AP - 17", N° 16. en autoclave (A)

1. Equipo

Equipo de mezcla de material de construcción en acero con un volumen total de 42 l, con equipo de dosificación, reflujo y enfriador sumergido y lata de recogida. El equipo se puede calentar y enfriar.

ES 2 511 057 T3

2. Demanda de materiales

Jeffamine D2000	29,80 kg
<u>Eporezit AH – 17</u>	<u>6,28 kg</u> (equivalentes de epoxi: 217)
<i>Total:</i>	36,08 kg

5 3. Etapas de la operación

- Se pesa Jeffamine D2000 (29,8 kg) en el equipo limpio y seco.
 - Se libera lentamente nitrógeno en el equipo, y se mantiene el flujo hasta el final del proceso.
 - Se enciende el mezclador, y se mantiene trabajando hasta el final del proceso.
 - Se añade Eporezit AH - 17 (6,28 kg).
- 10 - Se calienta el material en el equipo hasta 125 - 130 °C en aproximadamente 1,5 horas.
- Se continúa con la mezcla a 125-130 °C.
 - A partir de la 3ª hora después de alcanzar los 125 °C, se toma una muestra del equipo cada hora para comprobar el índice de epoxi.
 - Después de 5-6 horas de tiempo de reacción se alcanza más del 99 % de la conversión calculada para el AH - 17.
- 15 - Después de alcanzar una conversión >99,5 % se enfría el material a 60-65 °C, y se retira del equipo a través de la válvula de descarga al envase requerido.
- Se toman 0,5 kg de muestra del material.

4.- Calidad del producto final,

	Lote 1	Lote 2.
20 Color:	amarillo color paja, transparente, claro	Como el Lote 1.
Viscosidad:	20 °C = ~ 800 mPa·s	~ 840 mPa·s
	50 °C = ~ 150 mPa·s	~ 156 mPa·s
	70 °C = ~ 65 mPa·s	~ 70 mPa·s

25 Cuando se preparan los aductos en los Ejemplos 1-6. y en las Tablas 5/1 - 5/4 no se lleva a cabo el pesaje exacto sobre la base de las masas moleculares teóricas, sino sobre los índices de amina y los equivalentes de epoxi reales de las sustancias usadas.

30 Los parámetros típicos de los aductos preparados como en los Ejemplos 1 - 6 o de forma similar se muestran en las Tablas 5/1 – 5/4. Para la comparación, hay algunos aductos en las Tablas que no pertenecen al alcance de la presente invención, porque según las normas REACH éstos no se pueden clasificar como polímeros, y/o su viscosidad es de más de 300 mPa·s a 70 °C.

Tabla 5/1 muestra las propiedades de los aductos preparados a partir de diferentes di-y triaminas primarias con compuestos monoepoxi. En la parte superior de la Tabla 5/1 hay sólo aductos clasificados como no polímeros y en la parte inferior se muestran principalmente aductos clasificados como polímeros, estos últimos pertenecen a la presente invención.

35 La Tabla 5/2 muestra la viscosidad de algunos aductos y mezclas de aductos preparados a partir de monoaminas primarias con los mismos diluyentes activos diepoxi (AH3 = butanodiol-bisglicidiléter) a 50 y 70 °C, así como su clasificación REACH, y que sí entran dentro del alcance de la invención. Se puede observar que el producto "MA - 01" está fuera del alcance de la invención por dos razones: en primer lugar, no es un polímero según REACH, y en segundo lugar, su viscosidad es mucho mayor que 300 mPa·s a 70 °C. La situación es similar también para los aductos MA - 02 y MA - 07. Las viscosidades de MA – 09 y MA - 15 siguen siendo preferibles, pero dado que no son polímeros, estos están fuera del alcance. En la parte inferior de la Tabla, la viscosidad de los aductos "PA" es preferible tanto para las escalas de laboratorio y de autoclave, y puesto que están clasificados como polímeros, están dentro del alcance de la invención.

40

Tabla 5/1.

Aductos hechos de di- y triaminas primarias con compuestos monoepoxi

Número del aducto	Designación del aducto	Estructura del aducto	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
				50 °C	70 °C	
1.*	MA - 0	1,5-Diamino-2-metilpentano + AH - 17 M = 1 : 1	L	44	17	"NO" No polímero
2.	MA - 00	1,5-Diamino-2-metilpentano + AH - 17 M = 1 : 2	L	112	37	"NO" No polímero
3.	MA - 1	DDCHM* + AH - 17 M = 1 : 1	L	506	110	"NO" No polímero
4.	MA - 2	DDCHM + AH - 17 M = 1 : 2	L	900	189	"NO" No polímero
5.	MA - 4	DDDCHM** + AH - 17 M = 1 : 1	L	446	95	"NO" No polímero
6.	MA - 5	DDDCHM + AH - 17 M = 1 : 2	L	748	154	"NO" No polímero
7.	PA - 112	Jeff. D230 + AH - 17	L	80	30	Polímero
8.	AP - 112	M = 1 : 2	A	76	26	
9.	PA - 39	Jeff. D400 + AH - 17	L	37	15	Polímero
10.	AP - 18	M = 1 : 1	A	38	16	
11.	PA - 40	Jeff. D400 + AH - 17	L	88	32	Polímero
12.	AP - 19	M = 1 : 2	A	78	29	
13.	PA - 27	Jeff. D2000 + AH - 17	L	130	64	Polímero
14.	AP - 10	M = 1 : 1	A	117	55	
15.	PA - 28	Jeff. D2000 + AH - 17	L	161	73	Polímero
16.	AP - 17	M = 1 : 2	A	156	70	
17.	PA - 36	Jeff. T3000 + AH - 17 M = 1 : 1	L	180	85	"NO", <u>Dos</u> grupos amino primarios, Polímero
18.	PA - 37	Jeff. T3000 + AH - 17	L	216	96	<u>Un</u> grupo amino primario, Polímero
19.	AP - 23	M = 1 : 2	A	210	94	

ES 2 511 057 T3

Número del aducto	Designación del aducto	Estructura del aducto	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
				50 °C	70 °C	
20.	PA – 38	Jeff. T3000 + AH – 17	L	260	118	Tres grupos amino secundarios, Polímero
21.	AP – 38	M = 1 : 3	A	240	105	
22.	PA – 85	PTHF 350 + AH – 17	L	130	48	Polímero
23.	AP – 85	M = 1 : 2	A	125	46	
24.	PA – 95	1,3-BAC + AH – 17	L	208	57	"NO" Polímero
25.	AP – 95	M = 1 : 2	A	205	56	
26.	PA – 97	MXDA + AH – 17	L	171	49	"NO" Polímero
27.	AP – 97	M = 1 : 2	A	146	44	
28.	PA – 55	Jeff. D400 + AH – 24	L	46	20	Polímero
29.	AP – 20	M = 1 : 1	A	49	21	
30.	PA – 5	Jeff. D2000 + AH – 24	L	155	74	Polímero
31.	AP – 21	M = 1 : 1	A	132	63	
32.	PA – 20	Jeff. D400 + Cardura E M = 1 : 1	L	104	40	Polímero
33.	PA – 21	Jeff. D400 + Cardura E M = 1 : 2	L	324	91	Polímero
34.	PA – 25	Jeff. D2000 + Cardura E M = 1 : 1	L	154	69	Polímero

"NO" = Fuera del alcance de las Reivindicaciones.

L = Preparado a escala de laboratorio (aproximadamente 400-600 g)

A = Preparado en autoclave (aproximadamente de 20-35 kg)

* DDCHM = 4,4'-Diamino diciclohexil metano = 4,4'-Metilenbis (ciclohexilamina)

5 ** DDDCHM = 4,4'-Diamino 3,3' dimetil diciclohexil metano = 4,4'-Metilenbis (2-metil-ciclohexilamina)

+ La masa molar teórica del aducto N° 1. es 302 g/mol, en la práctica, debido a AH 17 es por lo general más de 310 g/mol.

Tabla 5/2.

Aductos preparados a partir de monoaminas primarias con el diluyente activo tipo butanodiol-bisglicidiléter

Número del aducto	Designación del aducto	Estructura del aducto	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
				50 °C	70 °C	
35.	MA - 01	Anilina + AH - 3 M = 2 : 1	L	5.360	810	"NO" No polímero $\eta > 300$
36.	MA - 02	2-Etilanilina + AH - 3 M = 2 : 1	L	2.910	556	"NO" No polímero $\eta > 300$
37.	MA - 07	Ciclohexilamina + AH - 3 M = 2 : 1	L	6.440	985	"NO" No polímero $\eta > 300$
38.	MA - 09	1,1,3,3-Tetrametil butilamina + AH - 3, M = 2 : 1	L	215	62	"NO" No polímero
39.	MA - 015	(Ciclohexilamina + AH - 17) + AH - 3 M = 2 : 2 : 1	L	170	52	"NO" No polímero
40.	PA - 44	Jeff. M600 + AH - 3 M = 2 : 1	L	125	54	Polímero
41.	PA - 02	(Jeff. M600 + AH - 3) + 2-Etilanilina, M = 1 : 1 : 1	L	470	181	Polímero
42.	PA - 110	Jeff. M600 + AH - 3 + 2,6-Dietilanilina, M = 1 : 1 : 1	L	237	89	Polímero
43.	PA - 03	(Jeff. M600 + AH - 3) + Ciclohexilamina, M = 1 : 1 : 1	L	361	133	Polímero
44.	PA - 04	(Jeff. M600 + AH - 3) + 2-Metil- ciclohexilamina, M = 1 : 1 : 1	L	168	71	Polímero
45.	PA - 05	(Jeff. M600 + AH - 3) + 1,1,3,3- Tetrametil-butilamina, M = 1 : 1 : 1	L	140	57	Polímero

"NO" = Fuera del alcance de las Reivindicaciones.

L = Preparado a escala de laboratorio (aproximadamente 400 - 600 g)

5 A = Preparado en autoclave (aproximadamente de 20 - 35 kg)

Tabla 5/3.

Aductos preparados a partir de mono- y diaminas primarias y secundarias y a partir de diferentes compuestos mono- y diepoxi

5

Número del aducto	Designación del aducto	Estructura del aducto	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
				50 °C	70 °C	
46.	PAE – 1.37	Ethacure 100 + AH – P61	L	113	42	Polímero
47.	AP – 7	M = 1 : 1	A	100	38	
48.	PAE – 12	Ethacure 100 + AH – P61	L	124	49	Polímero
49.	APE – 12	M = 1 : 2	A	92	40	
50.	PAE – 1.33	AH – P61 + Ethacure 100 + AH – 7	L	195	69	Polímero
51.	AP – 5	M = 1 : 1 : 1	A	129	48	
52.	PAE – 1.36	(Ethacure 100 + AH – 17) + Epilox M985 M = (2 : 2) : 1	L	1.030	282	Polímero
53.	PAE – 1.47	Jeff. M600 + AH – 3 + Ethacure 100	L	615	204	Polímero
54.	AP – 8	M = 1 : 1 : 1	A	484	161	
55.	PAE – 1.35	Jeff. T3000 + AH – 17 + Ethacure 100 + AH - 3 M = 1 : 2 : 1 : 1	L	844	334	“NO” Polímero $\eta > 300$
56.	1.10.01	Jeff. D230 + AH - 18 M = 2 : 1	L	150	388	“NO” Polímero $\eta > 300$
57.	1.12.01	Jeff. D400 + AH - 18 M = 2 : 1	L	360	182	Polímero
58.	1.13.01	Jeff. D2000 + AH - 18 M = 2 : 1	L	438	200	Polímero
59.	PA - 1	Jeff. D2000 + AH – 18 + Jeff. M600 M = 1 : 1 : 1	L	632	278	Polímero
60.	1.23	Jeff. SD2001 + AH – 18 + Jeff. SD2001 M = 2 : 1	L	76	39	Polímero
61.	1.21	Jeff. SD231 + DER354 + Jeff. SD231 M = 2 : 1	L	230	72	Polímero

ES 2 511 057 T3

Número del aducto	Designación del aducto	Estructura del aducto	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
				50 °C	70 °C	
62.	PA - 33	Epicote 828 + Jeff. M600 M = 1 : 2	L	514	173	Polímero
63.	PA - 32	DER 354 + Jeff. M600 M = 1 : 2	L	324	119	Polímero
64.	PA - 34	Epicote 1001 + Jeff. M600 M = 1 : 2	L	19000	3.620	"NO" Polímero $\eta > 300$
65.	PA - 35	Epicote 1004 + Jeff. M600 M = 1 : 2	L	>1000 00	65400	"NO" Polímero $\eta > 300$

"NO" = Fuera del alcance de las Reivindicaciones.

L = Preparado a escala de laboratorio (aproximadamente 400 - 600 g)

A = Preparado en autoclave (aproximadamente de 20 - 35 kg)

Tabla 5/4.

Algunos aductos de amina-epoxi y mezclas de aductos descritos en la Solicitud de Documento de Patente de Hungría de número HU P0900532, complementados con datos de versiones de autoclave preparados después.

5

Número del aducto	Nueva designación del aducto	Designación original del aducto	Compuestos de partida del aducto, su relación molar y papel	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
					50 °C	70 °C	
66.	-	APR / 1.*	Jeff. D2000 + AH – 5 M = 1 : 1	L	110		Polímero
67.	-	APR / 5.	Jeff. T3000 + AH – 7 M = 1 : 2	L	710		Polímero
68.+	-	APR / 6.	Jeff. T5000 + AH – 24 M = 1 : 2	L	520		Polímero
69.	AP - 2	-	Jeff. M600 + AH – 18 + Jeff. D2000 M = 1 : 1 : 1	A	632	278	Polímero
70.	AP - 3	AP / 2.	Ethacure 100 + AH – 3 + Jeff. D2000 M = 1 : 1 : 1	A	10.800	2.700	“NO” $\eta > 300$ Polímero
71.	APE - 12	AP / 4.	Ethacure 100 + AH – P61 M = 1 : 2	A	92	40	Polímero
72.		AP / 5.	Ethacure 100 (+ AH – 17) + Epilox M985 M = 2 : 1	A	130	50	Polímero
73.		AP / 6.	Jeff. D2000 + AH – 18 M = 2 : 1	A	430	190	Polímero
74.		AP / 7.	Jeff. M600 + AH – 18 + Jeff. ED900 M = 1 : 1 : 1	A	530		Polímero
75.		AP / 11.	Jeff. M2005 + Epicote 1004 M = 2 : 1	A	14.800	>1.000	“NO” $\eta > 300$
76.	A - 4	AP / 18.	Jeff. M600 + AH – 18 + Ethacure 100 M = 1 : 1 : 1	A	440	159	Polímero

Número del aducto	Nueva designación del aducto	Designación original del aducto	Compuestos de partida del aducto, su relación molar y papel	Preparación	Viscosidad (mPa·s)		Clasificación REACH y alcance de las reivindicaciones
					50 °C	70 °C	
77.	A - 5		Ethacure 100 + AH – 18 M = 2 : 1 + 0,32 mol de disolvente Jeff. D2000, añadido después	A	910	258	“NO” Polímero

*APR = Aducto clasificado como un polímero, donde las di- o triaminas sólo se hacen reaccionar en parte con monoepoxi.

** AP = Aducto clasificado como un polímero

5 + La masa molar media del aducto N° 68. es ~ 6.338 g/mol, la más alta entre los ejemplos. Los valores (\overline{M}_n) de los aductos de los otros ejemplos están entre las masas molares de los aductos N° 1 y N° 68.

10 Los aductos que se imprimen con fondo gris en las Tablas 5/1, 5/2, 5/3 y 5/4 se han preparado en autoclave. Los inventores han pulverizado los revestimientos de PU con estos aductos: su composición y los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6/1 - 6/4. En las formulaciones en las Tablas 6/1 - 6/4, los aductos según la invención sirven como sustitutos para una parte = (10 – 70 % en masa) de la mezcla de aminas en el componente "A" ("POLY") de los sistemas de PU.

15 En la parte superior de las Tablas 6/1 a 6/4 se dan en negrita los componentes de aminas tradicionales comercialmente disponibles de los componentes "A" (mezclas de aminas). Debajo de ellos, se enumeran los nuevos aductos de amina-epoxi según la invención, a continuación, uno o más de los componentes de isocianato, usados como componente "B" (es decir, "ISO"). Además, se muestran los tiempos de gelificación de los componentes A + B homogeneizados y las propiedades de resistencia mecánica de los revestimientos.

20 El tiempo de gelificación libre de disolvente dado aquí no es idéntico al tiempo de gelificación en la práctica industrial, que por lo general se mide sobre una superficie vertical con un material de revestimiento pulverizado en un único lugar durante algunos segundos, midiendo el período de fluidez mediante un cronómetro. Este tiempo de gelificación se ha obtenido según la norma interna Polinvent (PI), definiendo un nuevo método de medición del tiempo de gelificación de laboratorio desarrollado por los inventores. El tiempo de gelificación de laboratorio mostrado en las Tablas 6. se mide como sigue:

- Prueba en disolvente:

25 En el curso de la prueba, en todos los casos, el tiempo de gelificación de una disolución hecha de 4 ml de producto de poliurea (PU) y 10 ml de xileno o tolueno (que es equivalente a una cantidad de disolvente del 66 % m/m) se ha medido a temperatura ambiente en un vaso de precipitados PP de 100 ml. La poliamina y los componentes de isocianato se han disuelto cada uno en 5 ml de xileno antes de pesarlos juntos. Simultáneamente con el pesaje de los dos componentes disueltos, se inició la mezcla de 20 segundos. Los inventores definen el tiempo transcurrido entre el inicio de la mezcla y de la parada del gel fluido de poliurea (con rotación de 90°) como el tiempo de gelificación en disolvente, dado en minutos [min].

30 (Las coordenadas espacio-tiempo de las burbujas de aire mezcladas ayudan en gran medida a la percepción de ausencia de movimiento).

- Prueba sin disolvente:

Si el sistema con un contenido de disolvente del 66 % m/m produce una gelificación lenta, entonces se lleva a cabo la medición del tiempo de gelificación del PU sin la adición de disolventes, el resultado se da en segundos [s].

35 Por último, en la parte inferior de las Tablas 6, se dan los valores de resistencia de adhesión de los revestimientos, se usan láminas de metal con idéntica rugosidad superficial.

40 Como valores de referencia para las pruebas de pulverización, los inventores aplicaron las formulaciones sugeridas en la descripción del producto del productor de materias primas Huntsman (HRef 1. y HRef. 2), así como una formulación DRef. 1 que se puede considerar como un sistema de copolímero PU-PUR (la mayoría de estas materias primas se producen por Dow).

ES 2 511 057 T3

5 Para las pruebas de pulverización los inventores aplicaron un reactor de PU tipo GlasCraft Guardian A6-6000 de Graco, con mangueras de 3 y 6 m, una relación de masa 1 : 1, mediante la pistola original de pulverización tipo 23940-XX Probler P2 Elite Dispense Gun, para preparar revestimientos de un espesor de 1,5 mm de promedio, sobre placas de
10 acero limpias con un tamaño de 0,5 x 20 x 40 cm. Dado que el proceso de pulverización necesita por lo menos 10 litros de cada uno de los componentes POLY e ISO, para las pruebas de pulverización se han usado los aductos preparados a gran escala de laboratorio. El pre-tratamiento de las placas de acero se ha llevado a cabo mediante la máquina CLEMCO BNP 720 DS y la punta 6, operada por aire comprimido (5 bar de presión). Inmediatamente antes del procedimiento de chorreado con granalla se llenó la máquina con granalla de corindón designada como F40 (354-500 μm de tamaño de grano). Sobre la mesa redonda que sirve como superficie de trabajo de la cámara de chorreado con granalla se colocaron 4 placas de acero de forma simultánea. Después del chorreado con grana, los inventores midieron la rugosidad de la superficie en 3 puntos para cada una de las placas de acero mediante un dispositivo de medición de la rugosidad Taylor-Hobson Surtronic 10, y registramos los valores en el protocolo.

15 Después de la pulverización de la PU se ha medido la resistencia de adherencia sobre estas placas de acero, mientras que la mayoría de las propiedades mecánicas se han medido en muestras cortadas a partir de revestimientos de PU aplicados en láminas de polipropileno, y separados más tarde.

Tabla 6.1.

Composición, algunas propiedades y resistencia de adherencia de revestimientos de PU pulverizados sobre placas de acero rugosas por granallado

Nº de formulación		Href1	Href2	F83	F84	F85	F86	F92	F93	F103
COMPOSICION POLY (%)	JT5000	0	0	10	10	10	10	0	0	0
	JT3000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	JD2000	68,5	68,5	0	0	0	0	30	30	30
	Eth. 100	19	19	10	10	10	10	0	0	0
	Eth. 420	12,5	12,5	30	30	30	30	30	30	30
	Jeff. 754	0	0	10	10	10	10	10	10	10
	AP - 7	0	0	0	0	0	0	30	0	30
	AP - 8	0	0	0	0	0	0	0	30	0
	AP - 10	0	0	40	0	0	0	0	0	0
	AP - 17	0	0	0	40	0	0	0	0	0
	AP - 18	0	0	0	0	40	0	0	0	0
	AP - 19	0	0	0	0	0	40	0	0	0
	AP - 20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 21	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 23	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 85	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 95	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 97	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 112	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Composición ISO (%)	S2054	100	0	0	0	0	0	0	0	100
	S2067	0	100	100	100	100	100	100	100	0
Tiempo de gelificación en disolvente [min]		3-3,5	2	8	8,5	Inmediatamente 100 % gel	7,5	>3 h	22	>3 h
Tiempo de gelificación libre de disolvente [s]		5 - 7	3 - 5	10-15	10-15	-	7-10	30	15	40
Resistencia a tracción [MPa]		24,4	23,8	20,0	21,8		18,2	19,4	18,1	17,4
Elongación última [%]		422,9	154,2	117,1	136,7	-	13,8	128,2	66,7	443,3
Resistencia adhesión [MPa]		6,7	14,8	19,1	>20	Incierto	17,5	>20	>20	10,7

Tabla 6/2.

Nº de formulación		F109	F110	F111	F114	F123	F124	F128	F135	F136
COMPOSICION POLY (%)	JT5000	0	10	0	0	30	30	0	0	0
	JT3000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	JD2000	62	48	62	62	0	0	62	30	30
	Eth. 100	17	13	17	17	22	22	17	22	19
	Eth. 420	11	9	11	11	8	8	11	8	8
	Jeff. 754	0	0	0	0	10	10	0	10	10
	AP - 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 10	0	0	0	0	30	0	0	0	0
	AP - 17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 19	0	0	0	0	0	30	0	0	0
	AP - 20	10	30	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 21	0	0	10	0	0	0	0	0	0
	AP - 23	0	0	0	10	0	0	0	30	33
	AP - 85	0	0	0	0	0	0	10	0	0
	AP - 95	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 97	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 112	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Composición ISO (%)	S2054	100	100	100	100	0	0	100	0	0
	S2067	0	0	0	0	100	100	0	100	100
Tiempo de gelificación en disolvente [min]		4	5,5	4,5	1,5	1	0,5-1	3	0,5	0,5-1
Tiempo de gelificación libre de disolvente [s]		5 - 7	-	-	3 - 5	-	-	5 - 7	-	-
Resistencia a tracción [MPa]		24,8	20,3	25,7	25,5	20,0	19,1	23,5	20,3	21,4
Elongación última [%]		387,8	344,3	397,2	349,7	118,0	88,9	350,3	124,8	86,6
Resistencia adhesión [MPa]		8,9	10,3	10,6	9,3	19,3	14,5	10,3	19,3	>20

Tabla 6/3.

Nº de formulación		F137	F138	F139	F141	F143	F145	F149	F151	F160
COMPOSICION POLY (%)	JT5000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	JT3000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	JD2000	0	0	62	62	30	30	0	0	0
	Eth. 100	19	19	17	17	10	10	10	10	0
	Eth. 420	8	8	11	11	20	20	20	25	60
	Jeff. 754	10	10	0	0	10	10	0	0	0
	AP - 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 17	30	30	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 19	0	0	0	0	0	0	0	65	0
	AP - 20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 21	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 23	33	33	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 85	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AP - 95	0	0	10	0	30	0	0	0	0
	AP - 97	0	0	0	10	0	30	0	0	0
	AP - 112	0	0	0	0	0	0	70	0	40
Composición ISO (%)	S2054	0	100	100	100	0	0	0	0	0
	S2067	100	0	0	0	100	100	100	100	100
Tiempo de gelificación en disolvente [min]		0,5 - 1	2,5 - 3	3,5	5	4,5	5	15	11	-
Tiempo de gelificación libre de disolvente [s]		-	-	-	-			10	10	50
Resistencia a tracción [MPa]		20,4	22,1	21,9	22,8	18,6	16,3	16,6	20,4	18,1
Elongación última [%]		96,0	346,9	385,8	396,4	48,2	64,7	44,6	113,6	14,1
Resistencia adhesión [MPa]		19,3	13,5	10,2	10,4	13	14,5	14,9	17,5	15,5

Tabla 6/4.

Nº de formulación		F163	F164 z	F171	F201	Dref-1*	USA C++	USA 2A	PU-C+++	PU-2A
COMPOSICION POLY (%)	JT5000	0	0	0	0	HYPERKOTE 520	0	0	0	0
	JT3000	0	0	0	0		0	0	0	0
	JD2000	0	0	0	30		67	67	67	67
	Eth. 100	0	0	0	0		33	0	33	0
	Eth. 420	60	60	60	30		0	0	0	0
	Jeff. 754	0	0	0	10		0	0	0	0
	USA2*	0	0	0	0		0	33	0	33
	AP - 7	0	0	40	0		0	0	0	0
	AP - 8	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 10	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 17	0	40	0	0		0	0	0	0
	AP - 18	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 19	40	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 20	10	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 21	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 23	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 85	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 95	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 97	0	0	0	0		0	0	0	0
	AP - 112	0	0	0	0		0	0	0	0
APE - 12	0	0	0	30	0	0	0	0	0	
Composición ISO (%)	S2054	0	0	0	0	87,5	87,5	100	100	
	S2067	100	100	100	100	0	0	0	0	
	PC**		0	0	0	12,5	12,5	0	0	
Tiempo de gelificación en disolvente [min]			>180		-	1	0,3	0,35	0,25	0,3
Tiempo de gelificación libre de disolvente [s]			120	30	-	5	-	-	-	
Resistencia a tracción [MPa]		18,9	17,1	17,1	14,7	18,9	3,5	8,5	12	21,5
Elongación última [%]		55,8	58,4	21,9	135	331	42,9	242	286	373,5
Resistencia adhesión [MPa]		15,5	>20	12,1	14,9	9,9	5	6,1	~9	9,1

*. USA 2. = El componente POLY del sistema pulverizado contenía los aductos según el Ejemplo 2 del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.723.821.

** PC = Carbonato de propileno

+ Dref-1, producto industrial, ver: www.dow.com/hyperlast/procluct/hyperkote/index.htm

** USA-C = Los componentes POLY e ISO del sistema PU pulverizado se hicieron de manera similar al Ejemplo 6 (Control) del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.723.821.

5 *** PU-C = Como USA-C, pero en el componente ISO, el isocianato tipo S2054 se sustituye también por PC, es decir, no contiene PC.

USA-2A y PU-2A tienen componentes POLY idénticos y difieren sólo en sus componentes ISO.

10 En la Tabla 6.1 las formulaciones Href 1 y Href 2 difieren sólo en sus componentes de isocianato. Los valores de resistencia a la tracción de estos revestimientos de referencia son casi los mismos, sin embargo sus elongaciones últimas son muy diferentes, porque el isocianato de tipo S 2067 (nombre de marca Suprasec 2067[®]) proporciona una red más densa. Debido principalmente a su baja elongación última, este revestimiento tiene aproximadamente el doble de resistencia de adherencia que el Href 1.

15 Comparando los datos en las Tablas 6/1 - 6/4 se puede ver que esta tendencia siempre prevalece para revestimientos con diferentes isocianatos pero con idénticas composiciones "POLY". También se muestra que los revestimientos preparados con muchos aductos exhiben una considerablemente mayor adherencia que las composiciones de referencia, sobre todo si se aplican en una relación superior al 10 %. Otra ventaja importante es que los inventores son capaces de regular (es decir, aumentar) tanto el tiempo de gelificación en disolvente y el tiempo de gelificación libre de disolvente en un amplio intervalo.

20 Los aductos descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 6.723.821 reivindican una mejora en los revestimientos de PU que son adecuados para proteger superficies de hormigón. En la parte de la introducción ya se ha mencionado que estos revestimientos no se adhieren sobre superficies metálicas de una manera satisfactoria. Como se puede observar en la Tabla 6/4, las columnas USA - C y USA - 2A, cuando los revestimientos del citado documento US se preparan en la misma forma que los otros revestimientos según la presente invención (es decir, con la misma rugosidad, las mismas placas de acero, y se pulverizan con el mismo reactor y la misma pistola), la adherencia del revestimiento de referencia (control) era 5 N/mm², y el revestimiento que contiene el aducto según el Ejemplo 2 del documento citado tiene una resistencia de adherencia algo mejor, 6,1 N/mm². Ambos están en gran medida por debajo de lo generalmente esperado 8 N/mm². La razón más importante de este resultado fue que el componente ISO contenía 12,5 % de PC, es decir, carbonato de propileno como diluyente. Las moléculas de PC que quedan en gran medida sin reaccionar en el revestimiento empeoran la adhesión, disminuyen la resistencia a la tracción, y aumentan la elongación última, es decir, actúan como plastificantes.

35 Si los inventores usan el componente de isocianato en lugar del PC (ver las columnas de PU-C y de PU-2A de la Tabla 6/4) la adherencia y otras propiedades mecánicas son mucho más favorables. Sin embargo, también se puede ver que el revestimiento que contiene una gran cantidad del aducto según el Ejemplo 2 (hay un 33 % en el componente POLY) no proporciona una mayor adherencia sobre la superficie de acero que la del PU-C libre de aducto (y libre de PC), es decir, el revestimiento de control. Su razón es de suponer que para la preparación del aducto según el Ejemplo 2, se usó un exceso considerable de Ethacure 100, más concretamente: en lugar de la relación equimolar de 2:1, se usó una relación de 6,3:1. En consecuencia, la concentración real del aducto en el componente "POLY" era sólo del 16,1 %, en lugar del 33 %.

40 Los inventores no desean forzar una explicación de los resultados anteriores a cualquier teoría, pero sí piensan que el aumento de la resistencia de adhesión que se puede alcanzar por los aductos de amina-epoxi según la invención se puede atribuir principalmente a los puentes de hidrógeno. Tales puentes se forman por los grupos hidroxilo con las diferentes superficies, incluyendo las superficies metálicas. Una forma para que los grupos hidroxilo entren en las moléculas es que ya estén en ciertas resinas epoxi. Por otro lado, en el curso de la reacción de adición entre el compuesto epoxi y el compuesto amino se abre el grupo epoxi y se forma un grupo hidroxilo alcohólico. Además, los grupos hidroxilo también se pueden proporcionar por los amino-alcoholes. Se conoce a partir de trabajos: Flexible Polyurethane Foams, 2. edición, ed. R. Herrington y K. Hock, Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU (1977) y de W. D. Vilar, Chemistry and Technology of Polyurethanes, 3 edición, Vilar Poliuretanos Ltd., Lugoa, Río de Janeiro (2002), que los grupos amino están dispuestos a reaccionar más rápido en órdenes de magnitud con los grupos isocianato que lo hacen con los grupos hidroxilo. Por lo tanto, en los sistemas de PU, en el curso de la reacción con los isocianatos (crecimiento de la cadena y polimerización) una alta relación de los grupos hidroxilo permanece sin reaccionar, y de esta manera son capaces de crear puentes de hidrógeno.

Basándose en la descripción del Documento de Patente de los EE.UU. de número US 6.723.821 a la que ya se hizo referencia, sería de esperar que cuantos más grupos hidroxilo estén presentes, se podrá obtener una mayor resistencia de adherencia. En contraste con eso, los inventores observaron sorprendentemente que no valía la pena tratar de

alcanzar un máximo de índice de hidroxilo. La explicación para esto es que los enlaces de urea sustituidos que se crean en la reacción con el grupo isocianato, también son capaces de formar puentes de hidrógeno en la cantidad y calidad necesarias. Cuando se alcanzan los mejores valores de adherencia, presumiblemente se forman enlaces complejos y quelatos que están relacionados con la presencia simultánea de grupos hidroxilo y grupos urea sustituidos.

- 5 Los inventores observaron que el menor número de grupos hidroxilo en comparación con el de los aductos hace de las resinas epoxi habituales de la industria de la laca, en el caso de los revestimientos de metal, también jueguen un papel (al mejorar la resistencia de adherencia y disminuir la absorción de agua) en la excelente resistencia a la corrosión de los revestimientos según la invención.

Ensayo de resistencia a la corrosión

- 10 La protección contra la corrosión de tuberías de hierro fundido y de acero de diferentes diámetros es una tarea especialmente exigente. La norma DIN EN 10290 contiene los métodos de prueba para sus revestimientos exteriores. Una de estas pruebas es la prueba de desprendimiento catódico. Los resultados de tales pruebas se dan en la Tabla 7.

Tabla 7.

Pruebas de desprendimiento catódico*

Número de prueba	Tipo	(60 ± 2 °C) 2 días, Media y desviación estándar, mm	(23 ± 2 °C) 28 días, Media y desviación estándar, mm	Valoración
1.	F84 / 1	3,4 ± 0,4	4,6 ± 0,8	Buena
2.	F84 / 2	2,9 ± 1,9	3,5 ± 0,3	Buena
3.	F84 + HRef2	1,9 ± 0,2	3,1 ± 0,4	Buena
4.	F92	3,9 ± 0,4	5,5 ± 1,8	Buena
5.	F93	3,4 ± 0,2	5,9 ± 2,4	Buena
6.	F164	3,8 ± 0,5	3,9 ± 0,7	Buena

- 15 Los valores medios y la desviación estándar se calcularon a partir de 4 pruebas paralelas.

Los datos de la Tabla 7 muestran que los revestimientos probados cumplían de sobra con los requisitos de la norma en todos los casos (adecuadas en 8 mm). Las mediciones relativamente rápidas a 60 °C mostraron una imagen algo más favorable, son adecuadas para el control rápido, pero se correlacionan bien con las pruebas a temperatura ambiente que consumen más tiempo.

- 20 Los datos de la serie 3 muestran que, cuando los inventores pulverizaban una primera capa de imprimación, y luego aplicaban el revestimiento grueso tradicional HRef 2., la resistencia a la corrosión se transformaba en especialmente buena.

La Tabla 8 muestra que, usando la llamada medición del tiempo de gelificación en disolvente de laboratorio, los inventores pueden caracterizar de forma sencilla las diferencias en las reactividades de los diferentes aductos y aminos ya disponibles comercialmente, y pueden establecer el orden de éstas. Usando este método, se puede mejorar considerablemente la eficiencia del diseño de formulaciones, la denominada formulación.

- 25

Tabla 8.

Orden de reactividad entre diferentes diaminas y aductos de epoxi-amina con mezcla 2,4' y 4,4'-MDI 50/50 (Ongronat SA 44-50)

Designación de amina o aducto amina epoxi	Funcionalidad [mol/100 g]	Tiempo de gelificación PU (min)							Orden de reactividad	
		0	17,8	66	90	93,5	96	99		
AP -17 (AH-17 – Jeff. D2000 – AH-17)	0,08	90-100							1	Lento
APE -12 (AH-P61 – Ethacure 100 – AH-P61)	0,176	55-65							2	↓
									3	
Jeff. SD2001	0,098	40-45		>3 h					4	
Ethacure 420	0,645	8							5	
AP -19 (AH-17 – Jeff. D400 – AH-17)	0,222	3,5	50-60						6	
AP - 112 (AH-17 – Jeff. D230 – AH-17)	0,294	2,5	12	>3 h					7	
Jeff. SD401	0,386	2	10-10,5	>3 h					8	
									9	
AP - 10 (AH-17 – Jeff. D2000)	0,088	0,4	7						10	
									11	
AP - 18 (AH-17 – Jeff. D400)	0,294	1 ¹	0,6	7,5					12	
Jeff. SD231	0,629	1	1	0,5-1					13	
Jeff. D2000	0,097	1	1	0,5					14	
Ethacure 100	1,124	1	1	0,1					15	
AP – 38 (3 x AH – 17 + 1 x Jeff.T3000)	0,079	1	1	1	>3 h				16	
Jeff. T5000	0,053	1	1	1	1	>3 h			17	
AP – 23 (2 x AH – 17 + 1 x Jeff.T3000)	0,083	1	1	1	1	>3 h			18	

ES 2 511 057 T3

Designación de amina o aducto amina epoxi	Funcionalidad	Tiempo de gelificación PU (min)							Orden de reactividad	
	[mol/100 g]	0	17,8	66	90	93,5	96	99		
Jeff. T3000	0,094	I	I	I	I	I	>3 h		19	
Jefflink 754	0,833	I	I	I	I	I	p.opal ²	h.opal ³	20	
Jeff. D400	0,435	I	I	I	I	I	I	p.opal ³	21	Rápido

*. Funcionalidad: número de grupos amino primarios más secundarios en 100 g de amina o aducto.

** Cantidad de disolvente [%]

1 I <> Inmediatamente = Formación de gel completa o al menos al 50 % v/v en el momento del vertido

2 - p. ópalo = Color ópalo inmediatamente después del vertido

5 3 - h. opal = En el vertido todavía claro, pero se convierte en color ópalo durante la homogeneización

Resumiendo, se puede afirmar que mediante el uso de los nuevos aductos:

- se han mejorado los valores de resistencia de adhesión en comparación con el material de referencia mensurable, y en algunos casos, de forma radical,

10 - según los datos de resistencia a la corrosión de la Tabla 7, los sistemas con buena o muy buena resistencia de adhesión tienen considerablemente mejor resistencia a la corrosión que el valor límite según la norma DIN EN 10290,

- los valores de vida útil y las propiedades mecánicas de los revestimientos se pueden regular en amplios intervalos para satisfacer correctamente y mejor los requisitos, que sin los aductos según la invención.

15 Con el uso de los nuevos aductos, las empresas de formulaciones tienen acceso a excelentes nuevas aminas, que pueden mejorar económicamente aún más los campos de uso y de aplicación de los revestimientos de PU por sus favorables propiedades medioambientales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aductos de amina-epoxi con estructuras simétricas y asimétricas basados por un lado en mono-, di- y triaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas o aromáticas, y por el otro en compuestos mono-, di- y poliepoxi alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, con una masa molecular promedio (M_n) de más de 300, pero menos de 8.000, preferiblemente menos de 6.000, conteniendo al menos uno, preferiblemente en un promedio de más de un grupo hidroxilo alcohólico por molécula que se forma en el transcurso de la reacción epoxi-amina, **caracterizados por que** contienen al menos dos grupos amino por molécula que son capaces de reaccionar con grupos isocianato, entre los que es máximo una amina primaria, y que las moléculas de aductos son de carácter polimérico y su viscosidad es ≤ 300 mPa·s a 70 °C.
- 10 2. Los aductos según la Reivindicación 1, **caracterizados por que** no contienen algún grupo amino primario.
3. Los aductos según la Reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** la viscosidad a 70 °C no es más de 100 mPa·s.
- 15 4. Los aductos según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** los compuestos epoxi de partida son compuestos mono-, di- o poliepoxi de baja viscosidad, es decir, diluyentes activos o resinas epoxi que contienen diluyente activo.
5. Un proceso para preparar un aducto según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el(los) compuesto(s) amino y epoxi de partida se mezclan en una cantidad equimolar, o se aplica un exceso de amina máximo del 50 %, y la mezcla se calienta hasta la reacción completa de los grupos epoxi.
- 20 6. El proceso según la Reivindicación 5, **caracterizado por que** los compuestos amino y/o epoxi de partida se clasifican como polímeros.
7. El proceso según la Reivindicación 6, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en más de una, preferiblemente en dos etapas, en donde
- a) en la primera etapa se hace reaccionar un compuesto di- o poliepoxi con la monoamina, y en la segunda etapa, el producto obtenido se hace reaccionar con otra mono- o diamina, o
- 25 b) en la primera etapa se hace reaccionar una di- o poliamina primaria con un compuesto monoepoxi, y el producto obtenido se hace reaccionar con otro compuesto mono- o diepoxi.
8. El proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado por que** cuando una o más de las aminas de partida son peligrosas para el medio ambiente y/o para la salud, se continua la reacción hasta que la relación de una o más de las aminas especialmente peligrosas de partida que permanecen en la aducto de amina-epoxi final disminuya por debajo del 0,1 % en masa.
- 30 9. El proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado por que** el diluyente activo de amina y/o diamina secundaria de partida se usa en un exceso de un 50 % en moles como máximo, preferiblemente 30 % en moles como máximo, que se deja en el producto como un diluyente.
- 35 10. El uso del(de los) aducto(s) o mezcla(s) de aductos según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o producido por cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 9, solo o en combinación con otra(s) amina(s) como componente(s) de mezcla de aminas en los sistemas de poliurea pulverizados en caliente.
- 40 11. El uso del(de los) aducto(s) o mezcla(s) de aductos según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o producido por cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 9, solo o en combinación con otra(s) amina(s) y/o poliol(es) usado en la química de PUR, como componentes en las denominadas mezclas de polioles de los sistemas de revestimiento de PUR-PU o de PU-PUR híbrido pulverizados en caliente.
12. El uso según la Reivindicación 10 o 11, donde el(los) aducto(s) se usa(n) en 5 – 100 %, preferiblemente 10 – 50 % en relación con la masa total de la amina en la amina o mezclas de amina-poliol.
13. El uso del aducto según la Reivindicación 3 para la preparación de imprimación de PU pulverizada en caliente.
- 45 14. El uso según la Reivindicación 13, donde se usa el aducto en al menos 20 %, preferiblemente al menos 50 % en relación con la masa total de amina en la mezcla de aminas.