

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 248**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00	(2006.01)
C08G 59/18	(2006.01)
C08K 3/10	(2006.01)
C09D 163/00	(2006.01)
C08K 5/17	(2006.01)
C09J 163/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2011 PCT/US2011/027200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11112452**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11753841 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2545121**

54 Título: **Sistemas curables de epoxi-amina a base de agua estables en almacenamiento**

30 Prioridad:

10.03.2010 EP 10002471

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

14.02.2017

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**ELMORE, JIM;
CLAEYS-BOUUAERT, PASCALE y
HEINE, FRANCOISE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 601 248 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

Sistemas curables de epoxi-amina a base de agua estables en almacenamiento

Esta invención se refiere a agentes de curado libres de agua para resinas epoxídicas dispersas en agua. En un aspecto, la invención se refiere a agentes de curado adecuados para usar en aplicaciones acuosas.

5 Los sistemas de revestimiento epoxídicos curados con agentes de curado a base de poliaminas se usan para la preparación de revestimientos de mantenimiento industrial y otros tipos de revestimientos protectores para una variedad de sustratos. Las resinas epoxídicas tienen una excelente resistencia a las sustancias químicas. También tienen buena adherencia a la mayoría de los sustratos; es decir, maderas diversas, tableros murales, metales y superficies de mampostería. En el caso de alta resistencia a la corrosión, se usan frecuentemente sistemas de epoxi-amina rellenos ricos en zinc.

10 Se ha deseado durante mucho tiempo formular un sistema de revestimiento con contenido muy bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC), que se aplique y sea curable en un intervalo amplio de temperaturas, y en ausencia de inhibidores externos o aceleradores si es posible. En el caso de la presencia de zinc en un sistema de revestimiento acuoso, las aplicaciones tienen que resolver el problema de la generación de hidrógeno debido a la reacción entre el zinc y el agua.

15 Muchos de los actuales sistemas formulados con agentes de curado y resinas epoxídicas acuosas se enfrentan con el problema del corto tiempo de vida útil. En presencia de un metal tal como el zinc, es aún más difícil para tales sistemas que contienen la parte epoxídica, la parte curativa y el metal, que tengan un tiempo de vida útil aceptable. Sería deseable proporcionar un agente de curado para un sistema de revestimiento acuoso que sea compatible con la parte epoxídica y que en presencia de un metal, tal como el zinc, la generación de hidrógeno se reduzca o al menos se mantenga en un nivel bajo. Por tanto se requiere un sistema de resinas epoxídicas con una deseable vida útil de aplicación y con buena protección del sustrato. Tal sistema de revestimiento debe tener un tiempo de vida útil de al menos un horario de trabajo de duración; es decir, 4 a 12 horas, preferiblemente alrededor de 8 horas.

20 La presente invención proporciona una composición de agentes de curado que ofrece un tiempo de vida útil aglutinante de varias horas (entre 4 y 24 horas), y en presencia de un metal, tal como el zinc, casi no se observa generación alguna de hidrógeno. La composición de agentes de curado comprende aductos de epoxi-aminas con casi ninguna amina primaria, una amina con cadena principal hidrófila tal como restos de poli(alquilenglicol), aminas, poliaminas o poliamidoaminas con una cadena principal de alquilo hidrófobo, resinas hidrocarbonadas hidrófobas, agentes humectantes y derivados de silano. La presente composición de curado se puede mezclar con un polvo metálico tal como zinc, para proporcionar una pasta estable. La presente composición y/o pasta de agentes de curado es totalmente compatible con una resina epoxídica a base de agua. Después de mezclar con baja cizalladura, el sistema es estable en almacenamiento durante varias horas (normalmente > 4).

25 Además de proporcionar un agente de curado compatible con el agua, el agente de curado debe ser fácilmente compatible con una resina epoxídica acuosa con el fin de producir un revestimiento con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. El problema de equilibrar la reactividad y vida de funcionamiento en estos sistemas es más agudo cuando los grupos de amina primaria de agente de curado se han convertido en grupos de amina secundaria.

35 Por tanto, es deseable obtener agentes de curado que sean compatibles con el agua y proporcionen productos curados con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

40 En una realización, el agente de curado de la invención, útil para resinas epoxídicas, incluye:

(a) un primer aducto de amina, que es un producto de reacción de un compuesto químico intermedio terminado en grupos amino y un compuesto epoxídico monofuncional, en donde el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino se prepara haciendo reaccionar al menos una poliamina o poliamidoamina, que tiene al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos por molécula, y al menos una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de al menos 1,5, en una relación de equivalentes de funcionalidad epoxídica a moles de poliamina o poliamidoamina de 0,9:1 a 1:10, siendo eliminado el exceso de la poliamina o poliamidoamina, y en donde el compuesto epoxídico monofuncional está presente en una cantidad calculada para reaccionar con las aminas primarias aún presentes en el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino.

45 (b) un segundo aducto de amina, opcional, que se prepara a partir de una alquilamina cicloalifática o poliamina y un compuesto epoxídico,

50 (c) una alquilamina o diamina hidrófoba estéricamente impedida, o una resina hidrocarbonada,

(d) un componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol) y/o un aminosilano de peso molecular medio a bajo, en donde la viscosidad se ajusta opcionalmente mediante un disolvente tal como alquilglicol-monoalquil-éteres y alcohol alquilarílico, y

(e) opcionalmente un polvo metálico.

En otra realización, el producto de reacción del compuesto químico intermedio terminado en grupos amino y el compuesto epoxídico monofuncional, componente (a) anterior, está presente en una cantidad de 2-15 por ciento en peso (“% en peso”) basado en el peso total del agente de curado.

- 5 En otra realización, el segundo aducto de amina opcional, componente (b) anterior, cuando se utiliza está presente en una cantidad de 2-20% en peso, preferiblemente 5-15% en peso, basado en el peso total del agente de curado.

En otra realización, la alquilamina o diamina hidrófoba estéricamente impedida y/o la resina hidrocarbonada, componente (c) anterior, está presente en una cantidad total de 2-30% en peso, basado en el peso total del agente de curado.

- 10 En otra realización, el componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol) se usa en una cantidad de 2-20% en peso, y/o el aminosilano se usa en una cantidad de 3-10% en peso, componente (d) anterior, con el % en peso basado en el peso total del agente de curado.

Un polvo metálico muy conocido usado en la industria de la pintura es de zinc, que conduce a formulaciones ricas en zinc que se usan por sus destacados comportamientos frente a la corrosión en el acero. El polvo metálico de zinc está presente normalmente en una cantidad de 15-80% en peso, 30-75% en peso o 50-70% en peso, basado en el peso de la pintura o composición de revestimiento húmedos, o 15-95% en peso, basado en el peso de la pintura aplicada seca y curada.

- 15 En otra realización, los agentes de curado de las invenciones se pueden utilizar en formulaciones de resinas epoxídicas a base de agua, formulaciones que serán útiles en la fabricación de pinturas, adhesivos o encolados.

En otra realización, los agentes de curado de las invenciones se pueden utilizar en formulaciones de resinas epoxídicas a base de agua, formulaciones que serán útiles en la fabricación de pinturas, adhesivos o encolados.

- 20 En otra realización, el agente de curado de la invención, útil para resinas epoxídicas, se prepara:

(a) haciendo reaccionar al menos una poliamina o poliamidoamina, que tiene al menos 3 átomos de hidrógeno amínicos activos por molécula, y al menos una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de al menos 1,5, en una relación de equivalentes de funcionalidad epoxídica a moles de poliamina o poliamidoamina de 0,9:1 a 1:10 para producir un compuesto químico intermedio terminado en grupos amino, separando cualquier exceso de poliamina o poliamidoamina, después haciendo reaccionar adicionalmente el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino con un compuesto epoxídico monofuncional en una cantidad calculada para reaccionar con las aminas primarias del compuesto químico intermedio terminado en grupos amino para preparar un primer aducto de amina,

- 25

(b) opcionalmente añadiendo el primer aducto de amina obtenido en la etapa (a) con un segundo aducto de amina obtenido haciendo reaccionar parcialmente una alquilamina cicloalifática o poliamina con un compuesto epoxídico para obtener una mezcla de aductos de amina,

- 30

(c) añadiendo una alquilamina o diamina hidrófoba estéricamente impedida, y/o una resina hidrocarbonada al primer aducto de amina de la etapa (a) o a la mezcla de aductos de amina de la etapa (b) para obtener una segunda mezcla,

- 35 (d) añadiendo además un componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol) y/o un aminosilano, de medio a bajo peso molecular, a la segunda mezcla obtenida en la etapa (c) para formar una tercera mezcla, y

(e) añadiendo opcionalmente un polvo metálico a la tercera mezcla.

- 40 El anterior agente de curado de la invención, o sus pastas metálicas, son estables durante un largo período. En los casos de estas formulaciones de pastas de agentes de curado, casi ninguna generación de hidrógeno se mide durante estos largos períodos.

Diversos tipos de ácidos grasos modificados alifáticos, cicloalifáticos, y aminas aromáticas y sus combinaciones podrían usarse para la composición de los agentes de curado. Aminas alifáticas tales como polioxilquilen-, polialquilen-aminas, arilil-aminas, cetiminas, aminas de bases de Mannich son subclases comunes de ejemplos. Algunos de los ejemplos de ácidos grasos modificados son poliamidas, poliamida/imadazolinas, amidoaminas y amidoamina/imidazolinas.

- 45

La poliamina preferida en el componente (a) incluye, por ejemplo, m-xililendiamina, 1,3-bisaminometilciclohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1-etil-1,3-propanodiamina, etilendiamina, dietilentriamina (DETA), triilentetramina (TETA), polioxipropilendiaminas, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforona diamina, 2,4(6)-toluendiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-diaminociclohexano y para-aminodiciclohexil metano (PACM).

- 50

Las resinas epoxídicas usadas en el componente (a) que produce el agente de curado pueden ser cualquier resina epoxídica con una equivalencia de 1,2-epoxi (funcionalidad), en promedio, de al menos 1,3, preferiblemente al menos 1,6, a preferiblemente aproximadamente 8 grupos epóxido, a lo más preferiblemente 3 a 5 grupos epóxido

5 por molécula. La resina epoxídica puede ser saturada o insaturada, lineal o ramificada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, y puede llevar sustituyentes que no interfieren materialmente en la reacción con el oxirano. Tales sustituyentes pueden incluir bromo o flúor. Pueden ser monoméricas o poliméricas, líquidas o sólidas, pero son preferiblemente líquidas o un sólido de bajo punto de fusión a temperatura ambiente. Las resinas epoxídicas adecuadas incluyen éteres glicidílicos preparados haciendo reaccionar epíclorhidrina con un compuesto que contiene al menos 1,5 grupos hidroxilo aromáticos, realizado en condiciones de reacción alcalinas. Los ejemplos de otras resinas epoxídicas adecuadas para usar en la invención incluyen éteres diglicidílicos de compuestos dihidroxílicos, epoxi novolacs y epoxis cicloalifáticas.

10 Preferiblemente la resina epoxídica es un éter diglicidílico de un fenol dihidroxílico, éter diglicidílico de un fenol dihidroxílico hidrogenado, un éter glicidílico alifático, epoxi novolac o una epoxi cicloalifática.

15 Los éteres diglicidílicos de fenoles dihidroxílicos se pueden producir, por ejemplo, haciendo reaccionar una epihalohidrina con un fenol dihidroxílico en presencia de un álcali. Los ejemplos de fenoles dihidroxílicos adecuados incluyen: 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (bisfenol-A); 2,2-bis(4-hidroxi-3-tert-butilfenil) propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil) etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil) isobutano; bis(2-hidroxi-1-naftil) metano; 1,5-dihidroxi-naftaleno; 1,1-bis(4-hidroxi-3-alquilfenil) etano y similares. Fenoles dihidroxílicos adecuados se pueden obtener también a partir de la reacción de fenol con aldehídos tales como formaldehído (bisfenol-F). Los éteres diglicidílicos de fenoles dihidroxílicos incluyen productos de avance de los anteriores éteres diglicidílicos de fenoles dihidroxílicos con fenoles dihidroxílicos tales como bisfenol-A, como los descritos en los documentos U.S. 3.477.990 y 4.734.468.

20 Los ejemplos comerciales disponibles de resinas epoxídicas incluyen resinas EPON DPL-862, 828, 826, 825, 1001, 1002, SU3, 154, 1031, 1050, 133, 165, resina EPONEX 1510 y similares. Los modificadores HELOXY incluyen 32, 44, 48, 56, 67, 68, 71, 84, 107, y 505 todos disponibles de Momentive Specialty Chemicals Inc. Otros ejemplos comercialmente disponibles de resinas epoxídicas incluyen DEN 431, 438, ERL-4221, -4289, -4299, -4234 y -4206 todas disponibles de Dow Chemical Company.

25 El agente de remate con epóxido usado en el componente (b) puede ser un compuesto alifático, alicíclico, o aromático unido al grupo funcional epóxido. Hacer reaccionar el hidrógeno de amina primaria reduce la posibilidad de la formación de carbonato y carbamato a partir de dióxido de carbono atmosférico y la humedad que reaccionan con los átomos de hidrógeno de amina primaria, apareciendo como una mancha rojiza sobre el revestimiento y que conduce a una mala resistencia química del revestimiento. Además de reducir el efecto de formación de mancha rojiza reaccionando algunos o todos los grupos amina primaria en la aril aminopoliamina, hacer reaccionar la aminopoliamina con un grupo funcional epóxido tiene la ventaja de dejar el único hidrógeno amínico libre activo para la reacción con grupos epóxido. Sin embargo, hacer reaccionar la amina primaria en el compuesto aminopoliamina con funcionalidad epoxídica, deja el compuesto rematado con amina secundaria más compatible con una resina epoxídica. Por tanto, se puede conseguir la doble ventaja de reducir la formación de mancha rojiza conservando al mismo tiempo suficiente reactividad y compatibilidad para fundir y curar el sistema a temperatura ambiente en presencia de agua y ausencia de catalizadores externos. La reacción con un agente de remate con monoepóxido conduce también a la formación de un grupo hidroxilo, que también estaría disponible para reaccionar con otros compuestos que forman éter y/o éster. Los epóxidos acrilados también podrían utilizarse como agentes de remate.

40 Estas categorías de resinas epoxídicas de remate con amina primaria incluyen los hidrocarburos epoxídicos de butileno, ciclohexeno, óxido de estireno y similares; epoxiéteres de alcoholes monovalentes tales como alcohol metílico, etílico, butílico, 2-etilhexílico, dodecílico y otros; epóxidos de los aductos de óxidos de alquileo de alcoholes que tienen al menos 8 átomos de carbono por la adición secuencial de óxido de alquileo al correspondiente alcohol (ROH), tales como los comercializados bajo el nombre comercial NEODOL; epoxiéteres de fenoles monovalentes tales como fenol, cresol, y otros fenoles sustituidos en las posiciones o-, m-, o p- con alquilo de C₁-C₂₁ ramificado o no ramificado, aralquilo, alcarilo, o grupos alcoxilo tales como nonilfenol; éteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos tales como el éster glicidílico de ácido caprílico, el éster glicidílico de ácido cáprico, el éster glicidílico de ácido láurico, el éster glicidílico de ácido esteárico, el éster glicidílico de ácido araquidónico y los ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialil monocarboxílicos descritos en el documento U.S. 3.178.454, epoxiéteres de alcoholes insaturados o ácidos carboxílicos insaturados tales como el éster glicidílico de ácido neodecanoico, oleato de metilo epoxidado, oleato de n-butilo epoxidado, palmitoleato de metilo epoxidado, linoleato de etilo epoxidado y similares; fenil-glicidil-éter, alil-glicidil-éteres, y acetales de glicidaldehído.

50 Los ejemplos específicos de agentes de remate con monoepóxido útiles para la práctica de la invención incluyen alquil-glicidil-éteres con 1-18 átomos de carbono lineales en la cadena alquímica tales como butil-glicidil-éter o una mezcla de alquilos de C₈-C₁₄, cresil-glicidil-éter, fenil-glicidil-éter, nonilfenilglicidil-éter, p-terc-butilfenil-glicidil-éter, 2-etilhexil-glicidil-éter, y el éster glicidílico de ácido neodecanoico.

55 El componente (c) incluye aminas estéricamente impedidas o poliaminas tales como CORSAMINE DO, disponibles de Corsacana Technologies (o CHEMOS GMBH Alemania, Feixiang Chemicals, Akzo). El componente (c) puede incluir también resinas hidrocarbonadas tales como Piccolastic A5, disponible de Eastman, Modaflow hidrófoba, disponible de Cytec, y/o la serie Disparlon L198X, disponible de King Industry.

La composición curativa incluye además el componente (d) que puede ser un componente con restos amino o poliamino poli(alquilenglicol), con un peso molecular medio a bajo, tal como JEFFAMINE T3000, T5000, T403 ó D2000, disponibles comercialmente de Huntsman Chemical Company, y/o Trymeen 6607, disponible de Cognis, o ETHOX TAM-20, disponible de ETHOX Chemicals.

- 5 El componente (d) puede incluir también un aminosilano tal como SILQUEST A 1120, disponible de Momentive Performance Materials Inc., Z-6020, disponible de Dow Corning, y/o KBM-603 disponible de ShinEtsu.

La viscosidad del agente de curado de la invención se puede ajustar opcionalmente por medio de disolvente tal como alquilglicol-monopropil-éteres, tales como 2-propoxi-etanol, o alcohol alquilarílico tal como alcohol bencílico. El disolvente puede estar presente en una cantidad de 0-80% en peso, basado en el peso del agente de curado.

- 10 Los agentes de curado de la invención se pueden usar para curar eficazmente un sistema de resinas epoxídicas acuosas. Ejemplos preferidos de las resinas epoxídicas acuosas son resinas epoxídicas a base de bisfenol-A y/o bisfenol-F que tienen peso molecular de 350 a 10.000, que se dispersan no iónicamente en agua con o sin éteres glicólicos codisolventes. Ejemplos comerciales de las resinas epoxídicas acuosas incluyen, por ejemplo, resinas de Bisfenol A como resina EPI-REZ 3510-W-60 (emulsión), EPI-REZ 3520-WY-55, EPI-REZ 3521-WY-53, EPI-REZ 15 6520-WH-53, EPI-REZ 3540-WY-55, EPI-REZ 3546-WH-53 (dispersiones), Araldite PZ756/67 (Hunstman), resina EPI-REZ 5522-WY-55, resina EPI-REZ 6530-WH-53 y dispersiones similares. La resina EPI-REZ 3510, 3520, 3521, 3522, 3540, 3546, 5522 y 6520 están disponibles de Momentive Specialty Chemicals Inc. Los agentes de curado de la invención son compatibles con dispersiones acuosas sin usar sales ácidas. Estos sistemas curables contienen agua, una o más resinas epoxídicas y uno o más agentes de curado de la invención. Estos sistemas de resinas 20 epoxídicas acuosas curables se pueden catalizar además con un acelerador de amina terciaria comercialmente disponible, tal como 2,4,6-tris(dimetil aminometil fenol) o fenoles para curar a temperaturas más bajas. Ejemplos de tales materiales son el agente de curado EPIKURE 3253 de Momentive Specialty Chemicals Inc., o DMP-30 de Rohm y Haas.

- 25 Para los sistemas de resinas epoxídicas acuosas, la temperatura de curado típica con o sin un acelerador varía de 5°C a 80°C. Normalmente estos agentes de curado se usan para formular revestimientos termoestables que tienen buena protección contra la corrosión del sustrato revestido. Las formulaciones de resinas epoxídicas a base de agua de la invención tienen un contenido de compuestos orgánicos volátiles por debajo de 300 g/l, preferiblemente por debajo de 280 g/l y más preferiblemente por debajo de 230 g/l.

- 30 Estos sistemas de resinas epoxídicas acuosas pueden servir como componentes de pinturas y revestimientos para aplicación a sustratos tales como, por ejemplo, metal, madera, vidrio y estructuras cementosas. Para preparar tales pinturas y revestimientos, estas resinas se mezclan con pigmentos primarios, extensores y anticorrosivos, y opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores de la reología y reactivos 35 contra el desgaste y deslizamiento. La selección y cantidad de estos pigmentos y aditivos depende de la aplicación pretendida de la pintura y se reconoce en general por los expertos en la técnica. Las propiedades humectantes y dispersantes del sistema polimérico aminado y epoxídico a base de agua formulado anteriormente permite formulaciones de pinturas pigmentadas estables.

Los agentes de curado de la presente invención se pueden usar también como componentes de adhesivos, elastómeros y aplicaciones de encolado de fibras.

Materiales usados

- 40 EPON 828 es una resina epoxídica líquida de éter diglicidílico, comercialmente disponible de Momentive Specialty Chemicals Inc.

EPON 154 es una resina epoxídica líquida de éter diglicidílico, comercialmente disponible de Momentive Specialty Chemicals Inc.

- 45 TETA es una trietilentetramina comercialmente disponible de Dow Chemical que tiene un valor amínico típico de aproximadamente 1436 mg de KOH/g.

DYTEK A es una 2-metil-pentil-diamina comercialmente disponible de Invista que tiene un valor amínico típico de aproximadamente 943 mg de KOH/g.

- 50 Modificador HELOXY 62 es un orto-cresil-glicidil-éter de calidad comercial disponible de Momentive Specialty Chemicals Inc. que se produce por tratamiento de orto-cresol con epiclorohidrina e hidróxido sódico. Modificador HELOXY es un líquido poco viscoso que tiene una viscosidad a 25°C de 7 centipoises y un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 175 a aproximadamente 195.

Resina CARDURA E10 es el éster glicidílico de un ácido monocarboxílico saturado sintético, comercialmente disponible de Momentive Specialty Chemicals Inc. CARDURA E10 es un líquido poco viscoso que tiene una viscosidad a 25°C de 7,1 centipoises y un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 250.

ES 2 601 248 T3

Resina EPI-REZ 3520 (una dispersión acuosa de resina epoxídica de diglicidiléter de bisfenol-A que tiene un EEW (peso equivalente epoxídico) de 535 g/eq) disponible de Momentive Specialty Chemicals.

Resina EPI-REZ 5522 (una dispersión acuosa de resina epoxídica modificada de diglicidiléter de bisfenol-A que tiene un EEW de 625 g/eq) disponible de Momentive Specialty Chemicals.

5 EPON, CARDURA, HELOXY son nombres comerciales de Momentive Specialty Chemicals.

Métodos de Prueba

ASTM

- D 2196, Viscosidad, viscosidad Brookfield
- D 562, Consistencia de pinturas usando el viscosímetro Stormer
- 10 - D 3363, Dureza de película por la prueba del lápiz
- D 4366-95, Dureza pendular
- D 2369, Contenido de volátiles de revestimientos
- D 2369 Método de prueba estándar para contenido de volátiles de revestimientos
- D 523, Brillo especular de películas transparentes
- 15 - D 1308, Efecto de las sustancias químicas de uso doméstico sobre acabados orgánicos transparentes y pigmentados
- D 5895, Prueba estándar para evaluar el secado o formación de películas de revestimientos orgánicos
- D 1640, Secado, curado y formación de películas de revestimientos a temperatura ambiente
- B 499D, Espesor de película mediante el uso de un dispositivo mecánico
- 20 - D 1186, Medida no destructiva del espesor de película seca
- D 522, Prueba de flexión sobre mandril de revestimientos fijos
- D 1210-96, Finura de molienda, escala Hegman
- D 3359, Medida de adherencia por la prueba de la cinta
- D 2794, Resistencia de revestimientos orgánicos a los efectos de deformación rápida (impacto)
- 25 - B 117-09, Práctica estándar para el funcionamiento de pulverizador salino (niebla)

Aparato

ISO 3682-96, Valor ácido

Tamaño de partícula

30 La determinación de tamaños de partícula en emulsiones y dispersiones se llevó a cabo con un medidor de tamaños de partícula Brookhaven Bi-DCP de Brookhaven Instruments Corporation o un instrumento Beckman-Coulter LS. D_n es el tamaño de diámetro de partícula medio numérico y D_w es el tamaño de partícula medio ponderado. Todos los datos de tamaño de partícula se indican en micrómetros, μ . A menos que se indique lo contrario, los tamaños de partícula indicados para las dispersiones en esta memoria se representan por D_n, tamaño de partícula medio numérico.

35 Peso por epóxido (ASTM- D 1652-04)

El peso por epóxido (WPE o EEW) de todos los productos se determinó secando una cantidad pesada de muestra por medio de destilación azeotrópica con cloruro de metileno, después valorando el residuo por métodos conocidos y corrigiendo para el porcentaje de sólidos para determinar el WPE al 100% de contenido de sólidos.

Valor amina

40 Definido como los miligramos de KOH equivalentes al contenido de nitrógeno básico de una muestra de un gramo, determinado por valoración ácido-base.

Peso equivalente de amina

Se define como el peso requerido para reaccionar con un peso equivalente de epóxido y se determina a partir del contenido de nitrógeno de amina en el método de prueba Momentive HC-715-88 y la estequiometría conocida de las sustancias reaccionantes en el producto resultante que contiene nitrógeno con hidrógeno activo que reaccionará con epóxidos en condiciones ambientales.

5

Ejemplos

Ej. 1 Agente de curado según la invención

<u>Componente</u>	<u>Peso</u>
Aducto de EP154-TETA	99,66
Heloxy 62	112,46
EPIKURE 3380	95,82
Corsamine DO	44,88
Jeffamine T5000	73,60
Silquest A1120	22,64
Trymen 6607	62,46
Eastman EP	190,00
Piccolastic A5	<u>65,14</u>
Agente de curado total	766,67
% No volátil	67,29

Ej. 2 Agente de curado según la invención

<u>Componente</u>	<u>Peso</u>
EPIKURE 3292	253,39
Heloxy 62	58,40
EPIKURE 3380	95,82
Corsamine DO	44,88
Jeffamine T5000	73,30
Silquest A1120	22,00
Trymen 6607	62,46
Eastman EP	107,32
Piccolastic A5	<u>64,43</u>
Agente de curado total	782,00
% No volátil	73,32

10

Ej. 3 Agente de curado según la invención

<u>Componente</u>	<u>Peso</u>
EPIKURE 3292	200,34

ES 2 601 248 T3

Heloxy 62	58,40
EPIKURE 3380	50,33
EPON 828	28,50
Corsamine DO	44,13
Jeffamine D2000	73,30
Silquest A1120	19,92
Trymen 6607	47,92
Piccolastic A5	<u>64,43</u>
Agente de curado total	587,27
% No volátil	86,35

Formulaciones de pinturas (claras)

Ej. a)

Agente de curado del ej. 1	31,82
Eastman EP	1,30
EPIKURE 3253	1,50
EPI-REZ 3520 Epoxi	
Disp	75,00
EPI-REZ 3540 Epoxi	
Disp	25,00
Agua DI (desionizada)	20,19

Pintura clara total	154,81
Fracción NV de la pintura	0,402
VOC (compuestos orgánicos volátiles) g/l	221

5 Ej. b)

Agente de curado 2	26,55
Eastman EP	0,75
EPIKURE 3253	1,5
EPI-REZ 3520 Epoxi	
Disp	75,00
EPI-REZ 3540 Epoxi	
Disp	25,00
Agua DI	25,19

ES 2 601 248 T3

Pintura clara total	153,99
Fracción NV de la pintura	0,392
VOC g/l	220

Procedimiento de medida de la viscosidad:

Agente de curado + Eastman EP o mezcla con agua para homogeneizar con espátula, añadir la resina epoxídica en una relación estequiométrica, mezclar además durante 5 minutos con espátula.

- 5 La viscosidad se mide a 23°C con unidades Krebs en t = 0, y cada hora hasta 8 horas.

EPIKURE 8290 / EPI-REZ 3520

Periodo	Al 50% de sólidos
30 min	101 KU (unidad Krebs)
2 h	Visco fuera del intervalo
3 h	Casi gelificada

Agente de curado 1 / EPI-REZ 3520

Periodo	Al 50% de sólidos
30 min	85 KU
7 h	82 KU

- 10 Agente de curado 2 / EPI-REZ 3520

Periodo	Al 50% de sólidos
30 min	55 KU
2 h	57 KU
7 h	55 KU
3 días	54 KU

El agente de curado 1 ha sido probado en una imprimación rica en zinc con mezcla de resinas EPI-REZ 3520/EPI-REZ 3540. La viscosidad se siguió durante 28 horas.

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55/3540-WY-55	
Polvo de zinc: SWR de 66% (proporción en peso de sólidos), VOC: 282 g/l	
Parte A	Peso, g
Agente de curado 1	65,65
Eastman EP	56,88
EPIKURE 3253	5,82
Polvo de zinc, 4P16 (Umicore)	415,41
Aerosil R812 (Evonik)	23,29

ES 2 601 248 T3

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55/3540-WY-55	
Polvo de zinc: SWR de 66% (proporción en peso de sólidos), VOC: 282 g/l	
Parte A	Peso, g
Modaflow (Cytec)	7,12
TiO2 R960W38 (DuPont)	19,41
Byk 028	1,25
Parte B	Peso, g
EPI-REZ 3520-WY-55	149,08
EPI-REZ 3540-WY-55	50,47
Optiflo H600VF (arcilla del sur)	19,05
Agua desmineralizada	186,57
Total	1000

Tiempo de vida útil, h	Viscosidad, KU	Seco al tacto, h	Seco con algodón, h	Seco en toda la masa, h
0	81			
0,5	75			
0,75	73	1	8	14
1	72			
2,5	72	0,75	4,5	10
4	72			
4,5	73			
5,25	75			
6	75			
6,5	75			
24	74			
28	79			

500 µm de DFT (espesor de película seca) aplicada con un revestidor de barra

El agente de curado del ejemplo 1 se probó también en la siguiente imprimación rica en zinc.

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3521-WY-53	
Polvo de zinc: SWR de 80%, VOC 210 g/l	
Parte A	Peso, g
Agente de curado 1	49,5
Polvo de zinc, 4P16 (Umicore)	671,7
Antiespumante, BYK012 (Altana)	1,73
Modaflow (Cytec)	3,50
Aerosil R812 (Evonik)	5,52

ES 2 601 248 T3

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3521-WY-53	
Polvo de zinc: SWR de 80%, VOC 210 g/l	
Parte A	Peso, g
Eastman EP	31,3
Raybo 80 (Raybo)	3,18
Parte B	Peso, g
EPI-REZ 3521-WY-53	233,5
Total	1000

La desgasificación de hidrógeno de la Parte A a 23°C fue insignificante (sin acumulación de presión en una botella de PE cerrada durante > 3 meses) y la pasta no mostró burbujas.

- 5 A 23°C, la pintura mixta A+B de agente de curado 1 y EPI-REZ 3521 no mostró desgasificación significativa durante el tiempo de vida útil de la aplicación e incluso hasta 11 días. La producción de hidrógeno fue casi inexistente para esta composición de la invención en comparación con un sistema estándar a base de agente de curado EPIKURE 8290 y EPI-REZ 5522 (resina epoxídica acuosa). Como se ha descrito anteriormente, el sistema con EPI-REZ 3520 y EPIKURE 8290 no es lo suficientemente estable para ser utilizado (gelificó después de menos de 2 horas).

Agente de curado 1 / EPI-REZ 3521. Muy poca desgasificación, sin espuma visual, incluso después de 11 días.

- 10 EPIKURE 8290/EPI-REZ 5522, formación de espuma observada después de 24 h que se observó fuerte desgasificación a 23°C.

EPIKURE 8290 / EPI-REZ 3520, (como comparación) forma espuma inmediatamente a 23°C.

Tiempo	Agente de curado 1 / EPI-REZ 3521 ml de H ₂ / g de zinc	EPIKURE 8290 / EPI-REZ 5522 ml de H ₂ / g de zinc
0 h	0	0
2 h	0	0,1
5 h	0,01	0,3
20 h	0,05	0,7
3 días		1,33 + tubo bloqueado
11 días	0,14	

- 15 La misma imprimación se aplicó sobre acero chorreado con partículas de arena SA 2.5 (para pruebas de corrosión) y paneles QD (para secado y pruebas de mandril cónico). La protección frente a la corrosión después de 1000 horas de exposición a niebla salina fue excelente (DFT = 30-40 y 50-70 micrómetros, sin herrumbre significativa en la trama cruzada y en el campo del panel). El secado (con el pulgar) a 20-30 micrómetros se alcanzó en 15-30 minutos. Prueba del mandril cónico superada con éxito (sin grietas).

- 20 Para acelerar más el secado, la imprimación se reformuló ajustando el co-disolvente. Con 20-30 micrómetros de DFT (espesor de película seca) en paneles QD, el secado se alcanzó en menos de 10 minutos a 23°C.

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55	
Polvo de zinc, SWR de 80%, VOC 210 g/l	
Parte A	Peso, g
Agente de curado 1	52,8

ES 2 601 248 T3

Imprimación epoxídica rica en zinc con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55	
Polvo de zinc, SWR de 80%, VOC 210 g/l	
Parte A	Peso, g
Polvo de zinc, 4P16 (Umicore)	669,5
Antiespumante, BYK012 (Altana)	1,73
Modaflow (Cytec)	3,50
Aerosil R812 (Evonik)	5,50
Isopropanol	24,55
Dowanol PM	4,3
Dowanol PPh	2,38
Raybo 80	3,17
Parte B	Peso, g
EPI-REZ 3520-WY-55	232,8
Total	1000

5 Se preparó una imprimación blanca (ver más adelante) basada en una dispersión de resina epoxídica (tipo-1) con agente curativo 1. Cuando este sistema se aplicó directamente a metal (SA2.5), los resultados de corrosión fueron excelentes después 1000 horas de exposición a niebla salina, incluso cuando la imprimación se aplicó después de 7 horas de inducción (largo tiempo de vida útil).

10 La misma imprimación blanca se aplicó como un revestimiento superior sobre la imprimación rica en zinc basada en el mismo sistema aglutinante. La imprimación rica en zinc se aplicó a 30 micrómetros de DFT sobre acero chorreado con partículas de arena SA 2.5, se secó durante menos de 10 minutos a 23°C, después el revestimiento blanco se aplicó a 50 micrómetros de DFT, dando un revestimiento total de aproximadamente 80 micrómetros de DFT. El revestimiento completo se curó 20 minutos a 70°C después 2 semanas a 23°C. Después de 1000 horas de niebla salina, ninguna herrumbre se pudo observar en la trama cruzada o en el campo. Después de inmersión en agua durante 500 horas, se mantuvo una excelente adherencia entre revestimientos: ningún fallo en la interfase de los dos revestimientos o entre la imprimación y el sustrato.

Imprimación epoxídica blanca con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55	
Estequiometría 1:0,8, PVC (concentración de pigmento en volumen): 27,7%, VOC: 154 g/l	
Parte A	Peso, g
EPI-REZ 3520-WY-55	320,85
Antiespumante BYK 012 (Altana)	2,89
Agua	97,4
Mica S (Aspanger)	6,90
Ti-Puro R960 (DuPont)	96,12
Tremin 283-600EST (Sibelco)	94,38
CAPP (Heubach)	89,51
Albawhite 80 (Sachtleben)	64,35
Dilución	

ES 2 601 248 T3

Imprimación epoxídica blanca con resina EPI-REZ™ 3520-WY-55 Estequiometría 1:0,8, PVC (concentración de pigmento en volumen): 27,7%, VOC: 154 g/l	
Parte A	Peso, g
EPI-REZ 3520-WY-55	106,95
Silano Silquest A 1871 (Momentive)	7,90
Parte B	Peso, g
Agente de curado 1	111,81
Inhibidor de oxidación rápida L1 (Erbsloh)	0,95
Total	1000

Los datos experimentales anteriores ilustraron claramente que el agente de curado de esta invención en combinación con dispersiones de resinas epoxídicas reactivas tales como EPI-REZ 3521 es estable en almacenamiento durante varias horas como sistemas a base de agua claros, pigmentados y ricos en zinc.

5

REIVINDICACIONES

1. Un agente de curado para resinas epoxídicas que comprende:
- 5 (a) un primer aducto de amina, que es un producto de reacción de un compuesto químico intermedio terminado en grupos amino y un compuesto epoxídico monofuncional, en donde el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino se prepara haciendo reaccionar al menos una poliamina o poliamidoamina, que tiene al menos tres átomos de hidrógeno amínicos activos por molécula, y al menos una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de al menos 1,5, en una relación de equivalentes de funcionalidad epoxídica a moles de poliamina o poliamidoamina de 0,9:1 a 1:10, siendo eliminado el exceso de la poliamina o poliamidoamina, y en donde el compuesto epoxídico monofuncional está presente en una cantidad calculada para reaccionar con las aminas primarias aún presentes en el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino.
- 10 (b) un segundo aducto de amina, opcional, que se prepara a partir de una alquilamina cicloalifática o poliamina y un compuesto epoxídico,
- (c) una alquilamina o diamina hidrófoba estéricamente impedida, y/o una resina hidrocarbonada,
- 15 (d) un componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol) y/o un aminosilano de peso molecular medio a bajo, y
- (e) un polvo metálico.
2. El agente de curado de la reivindicación 1 que comprende 2-15% en peso de (a), basado en el peso del agente de curado.
- 20 3. El agente de curado de las reivindicaciones 1-2, en donde está presente el segundo aducto de amina, que comprende 2-20% en peso del segundo aducto de amina (b), el % en peso estando basado en el peso del agente de curado.
4. El agente de curado de las reivindicaciones 1-3 que comprende 2-30% en peso de (c), el % en peso estando basado en el peso del agente de curado.
- 25 5. El agente de curado de las reivindicaciones 1-4 que comprende 2-20% en peso del componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol), y/o 3-10% en peso del aminosilano, el % en peso estando basado en el peso del agente de curado.
6. El agente de curado de la reivindicación 1 en el que el polvo metálico presente comprende zinc.
- 30 7. Una formulación de resinas epoxídicas a base de agua que comprende la composición de agente de curado de las reivindicaciones 1-5.
8. Las formulaciones de resinas epoxídicas a base de agua de la reivindicación 7 caracterizadas por un contenido de compuestos orgánicos volátiles por debajo de 300 g/l.
9. El uso de las formulaciones de resinas epoxídicas a base de agua de la reivindicación 7 en una pintura, adhesivo o aplicación de encolado.
- 35 10. Una composición de pintura o revestimiento que comprende la formulación de resinas epoxídicas a base de agua de la reivindicación 7 y 15-80% en peso de polvo metálico de zinc, el % en peso de polvo metálico de zinc estando basado en el peso de la composición de pintura o revestimiento, o 15-95% en peso de polvo metálico de zinc, el % en peso de polvo metálico de zinc estando basado en el peso de la pintura seca aplicada y curada.
- 40 11. Productos curados que comprenden la formulación de resinas de la reivindicación 7, o la composición de pintura o revestimiento de la reivindicación 10.
12. Un método para preparar un agente de curado que comprende:
- 45 (a) hacer reaccionar al menos una poliamina o poliamidoamina, que tiene al menos 3 átomos de hidrógeno amínicos activos por molécula, y al menos una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de al menos 1,5, en una relación de equivalentes de funcionalidad epoxídica a moles de poliamina o poliamidoamina de 0,9:1 a 1:10 para producir un compuesto químico intermedio terminado en grupos amino, separando cualquier exceso de poliamina o poliamidoamina, después hacer reaccionar adicionalmente el compuesto químico intermedio terminado en grupos amino con un compuesto epoxídico monofuncional en una cantidad calculada para reaccionar con las aminas primarias del compuesto químico intermedio terminado en grupos amino para preparar un primer aducto de amina,

- (b) opcionalmente añadir el primer aducto de amina obtenido en la etapa (a) con un segundo aducto de amina obtenido haciendo reaccionar parcialmente una alquilamina cicloalifática o poliamina con un compuesto epoxídico para obtener una mezcla de aductos de amina,
- 5 (c) añadir una alquilamina o diamina hidrófoba estéricamente impedida, y/o una resina hidrocarbonada al primer aducto de amina de la etapa (a) o a la mezcla de aductos de amina de la etapa (b) para obtener una segunda mezcla,
- (d) añadir además un componente que tiene restos amino o poliamino poli(alquilenglicol) y/o un aminosilano, de medio a bajo peso molecular, a la segunda mezcla obtenida en la etapa (c) para formar una tercera mezcla, y
- 10 (e) añadir un polvo metálico a la tercera mezcla.